

509.687

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

Rec'd PCT/PTO 01 APR 2005

(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 16 日 (16.10.2003)

PCT

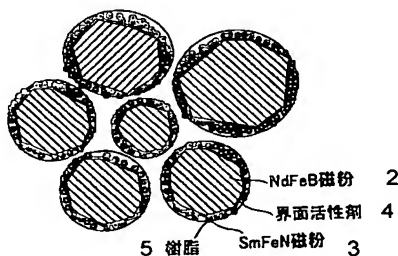
(10) 国際公開番号  
WO 03/085684 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01F 1/08, 1/04, 41/02, C22C 38/00, B22F 1/00, 1/02 千 476-8666 愛知県 東海市荒尾町 ワノ割 1 番地 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04532 (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 9 日 (09.04.2003) (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 本蔵 義信 (HONKURA, Yoshinobu) [JP/JP]; 千 476-8666 愛知県 東海市荒尾町 ワノ割 1 番地 愛知製鋼株式会社内 Aichi (JP). 御手洗 浩成 (MITARAI, Hironari) [JP/JP]; 千 476-8666 愛知県 東海市荒尾町 ワノ割 1 番地 愛知製鋼株式会社内 Aichi (JP). 濱田 典彦 (HAMADA, Norihiko) [JP/JP]; 千 476-8666 愛知県 東海市荒尾町 ワノ割 1 番地 愛知製鋼株式会社内 Aichi (JP). 野口 健児 (NOGUCHI, Kenji) [JP/JP]; 千 476-8666 愛知県 東海市荒尾町 ワノ割 1 番地 愛知製鋼株式会社内 Aichi (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: PCT/JP02/03541 2002 年 4 月 9 日 (09.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 愛知製鋼株式会社 (AICHI STEEL CORPORATION) [JP/JP];

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE RARE EARTH ANISOTROPIC BONDED MAGNET, COMPOUND FOR COMPOSITE RARE EARTH ANISOTROPIC BONDED MAGNET, AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 複合希土類異方性ボンド磁石、複合希土類異方性ボンド磁石用コンパウンドおよびそれらの製造方法



1 本発明のコンパウンド

- 1...COMPOUND OF THE PRESENT INVENTION  
2...NdFeB MAGNETIC POWDER  
3...SmFeN MAGNETIC POWDER  
4...SURFACTANT  
5...RESIN

(57) Abstract: A bonded magnet which comprises a R1FeB based rough powder surface-coated with a surfactant having a specific average particle diameter and a specific compounding ratio, a R2Fe(N,B) based fine powder surface-coated with a surfactant, wherein R1 and R2 are each a rare earth element, and a resin as a binder. In the bonded magnet, the R1FeB based rough powder is surrounded by the resin having the R2Fe(N,B) based fine powder dispersed uniformly therein, which results in the prevention of the deterioration and the like of the R1FeB based rough powder, due to the cushioning effect of the R2Fe(N,B) based fine powder and the resin, which leads in turn to the exhibition of the excellent magnetic characteristics being inherent in a R1FeB based rough powder, and thus has lead to the provision of a bonded magnet excellent in magnetic characteristics and a permanent magnetism reduction property.

(57) 要約: 本発明のボンド磁石は、平均粒径および配合比が特定された、界面活性剤で表面被覆された R1FeB 系粗粉末と、界面活性剤で表面被覆された R2Fe(N,B) 系微粉末とバインダーで

[続葉有]

WO 03/085684 A1



(74) 代理人: 大川 宏 (OHKAWA, Hiroshi); 〒450-0002 愛知県  
名古屋市市中村区 名駅 3 丁目 2 番 5 号 Aichi (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, IN, JP, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

ある樹脂とで構成されてなる (R1、R2 は希土類元素である)。R1FeB 系粗粉末の周囲が R2Fe (N、B) 系微粉末の均一に分散した樹脂によって囲繞されるため、R1FeB 系粗粉末は R2Fe (N、B) 系微粉末および樹脂がクッションとなって劣化等しない。その結果、R1FeB 系粗粉末は本来の優れた磁気特性を発現し、磁気特性および永久減磁率に優れたボンド磁石が得られた。

## 明細書

複合希土類異方性ボンド磁石、複合希土類異方性ボンド磁石用コンパウンドおよびそれらの製造方法

### 技術分野

本発明は、磁気特性に優れると共にその経時変化が非常に少ない複合希土類異方性ボンド磁石と、それに用いるコンパウンドおよびそれらの製造方法に関するものである。

### 背景技術

硬質磁石（永久磁石）は、モータ等の各種機器に利用されている。中でも、小型で高出力が要求される車両モータ等への需要要求が強い。このような硬質磁石は、高性能な磁気特性を有することは勿論、モータ等の信頼性を確保する観点から、その経時変化が少ないことが求められている。

高い磁気特性という観点から、現在では、希土類元素（R）とホウ素（B）と鉄（Fe）とからなるRFeB系の希土類磁石の開発が盛んに行われている。このようなRFeB系希土類磁石として、例えば、米国特許4851058号公報（以下、「従来技術1」という。）、米国特許5411608号公報（以下、「従来技術2」という。）に、磁気等方性を有するRFeB系磁石合金（組成物）が開示されている。

ところが、この希土類磁石は、その主成分である希土類元素やFeの酸化等により劣化し易く、その高い磁気特性を安定的に確保することは難しい。特に、室温以上で希土類磁石を使用する場合、その磁気特性が急激に低下する傾向にある。このような磁石の経時変化は、通常、永久減磁率（%）により定量的に指標されるが、従来の希土類異方性磁石の場合、この永久減磁率が10%を超えるものがほとんどであった。この、永久減磁率は、高温（100℃または120℃）下で長時間（1000時間）経過した後に、再着磁しても復元しない磁束の減少割合である。

最近では、大小粒径を有する2種の希土類磁石粉末（以下、単に「磁粉」と適宜いう。）とバインダである樹脂とを混合して加圧成形した希土類ボンド磁石（以下、単に「ボンド磁石」と適宜いう。）が提案されている。この場合、大粒径の磁粉により形成された隙間に小粒径の磁粉が入り、全体として充填率（相対密度）が向上する。磁石の密度増加による磁気特性の向上は勿論、そこへの酸素や水分の侵入が抑制されて、磁石の耐候性や耐熱性が向上する。このようなボンド磁石に関する開示は、次に挙げるような公報になされている。

（1）特開平5—152116号公報（以下、「公報1」という。）

この公報には、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金からなる粒径 $500\mu\text{m}$ 以下の磁粉（以下、適宜「 $\text{NdFeB}$ 系合金粉末」という。）と、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}$ 合金からなる粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の磁粉（以下、適宜「 $\text{SmFeN}$ 系合金粉末」という。）とを種々の割合で混合した混合粉末に、バインダーであるエポキシ樹脂を添加して、加圧成形し、熱硬化させたボンド磁石が開示されている。

この場合、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金を単に微粉砕してしまうとその特性が低下することと、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}$ 合金がもともと単軸粒子の保磁力機構を有するものであることを考慮して、混合する粉末の粒径がそれぞれ定められている。そして、粗い $\text{NdFeB}$ 系合金粉末の粒子間にできた隙間を、細かい $\text{SmFeN}$ 系合金粉末が埋めることで、全体的に充填率が向上し、高い磁気特性（最大エネルギー積（ $\text{BH}$ ） $\text{max} : 128\text{kJ}/\text{m}^3$ ）のボンド磁石を得ている。

（2）特開平6—132107号公報（以下、「公報2」という。）

この公報にも、上記公報1と同様に、 $\text{NdFeB}$ 系合金粉末と $\text{SmFeN}$ 系合金粉末とバインダ樹脂とを混合して加圧成形したボンド磁石が開示されているが、公報1のレベルを超えるものではない。

この公報には、各磁粉の粒径と配合割合については開示されているものの、ボンド磁石の性能に大きく影響する磁粉の磁気特性やその製造方法については、何ら具体的な開示がなされていない。

（3）特開平9—92515号公報（以下、「公報3」という。）

この公報には、平均粒径 $150\mu\text{m}$ の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ からなる異方性磁石粉末と、平均粒径 $0.5\sim 10.7\mu\text{m}$ で配合割合が $0\sim 50\text{wt}\%$ の $\text{SrO}\cdot 6\text{F}$

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ からなるフェライト磁石粉末と、バインダである3wt%のエポキシ樹脂とを混合し、真空乾燥、加圧成形および熱硬化させて得た異方性ボンド磁石が開示されている。このボンド磁石は、 $132 \sim 150.14 \text{ kJ/m}^3$ の高磁気特性と、永久減磁率 $-3.5 \sim -5.6\%$ の優れた耐熱性および耐候性を発揮しているが、磁気特性が未だ不十分であった。この公報でいう永久減磁率は、 $100^\circ\text{C} \times 1000$ 時間後のものである。また、上記NdFeB系合金粉末は、機械粉碎による磁気特性の劣化を防ぐために、HDDR法（水素処理法）を用いてインゴットを粉碎したものであり、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 正方晶相からなる再結晶粒の集合組織からなる。

この公報には、粒径の異なる2種の磁粉を混合してボンド磁石を製造する利点として、次のような説明がなされている。すなわち、ボンド磁石の成形に際して、異方性NdFeB系合金粉末の粒子間隙（または、薄くバインダ樹脂で被覆されたその粉末の粒子間隙）に、フェライト磁石粉末が優先的に充填させる結果、ボンド磁石の空孔率が減少する。

これにより、① $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ の侵入が抑制されて、耐熱性や耐候性が向上する。②従来空孔であった部分がフェライト磁石粉末で置換されることで、磁気特性が向上する。さらに、③ボンド磁石の成形時に生じるNdFeB系合金粉末への応力集中をフェライト磁石粉末が緩和する結果、NdFeB系合金粉末の割れが抑制される。そのため、ボンド磁石中で非常に活性な金属破面が露出することが抑制されて、ボンド磁石の耐熱性や耐候性がさらに向上する。加えて、④そのフェライト磁石粉末による応力集中の緩和により、NdFeB系合金粉末内への歪みの導入も抑制されて、磁気特性がさらに向上する。

（4）特開平9—115711号公報（以下、「公報4」という。）

この公報には、上記公報3のフェライト磁石粉末に替えて、平均結晶粒径50nm以下の体心立方鉄および鉄ホウ化物を含む軟質磁性相と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶を有する硬質磁性相とからなる平均粒径 $3.8 \mu\text{m}$ の等方性ナノコンポジット磁石粉末を使用したボンド磁石が開示されている。このボンド磁石は、 $136.8 \sim 150.4 \text{ kJ/m}^3$ の高磁気特性と、永久減磁率 $-4.9 \sim -6.0\%$ の優れた耐熱性および耐候性を発揮しているものの、磁気特性が未だ不十分であっ

た。この永久減磁率の測定方法および異方性NdFeB系磁石粉末の製造方法は、公報3の場合と同様である。

この公報4では、比較例として、NdFeB系磁石粉末と、それよりも粒径の小さいSmFeN系磁石粉末とを混合して製造したボンド磁石も開示している。そのボンド磁石は、初期磁気特性に優れるものの（ $(BH)_{max} : 146.4 \sim 152.8 \text{ kJ/m}^3$ ）、SmFeN系磁石粉末の劣化（耐酸化性の弱さ）に起因して、耐候性が劣ること（永久減磁率： $-13.7 \sim -13.1\%$ ）が示されている。

このように、磁気特性及び耐候性の劣化について開示されている点が、公報1や公報2と異なるところである。

（5）特開平10-289814号公報（以下、「公報5」という。）

この公報には、磁石粉末の充填率と配向性とを向上させた異方性ボンド磁石が開示されている。具体的には、一粒子がほぼ一結晶粒で構成された磁石粉末（粗粉末）と、それよりも大幅に粒径が小さい粒子からなる磁石粉末（微粉末）と混合し、加圧成形、キュア熱処理を行って製作されたボンド磁石が開示されている。そこで使用されている両磁石粉末は、同一のSm-Co-Fe-Cu-Zr系合金を機械粉碎したものをさらに分級したものである。平均結晶粒径をD、粉末粒径をdとしたとき、その粗粉末は $0.5D \leq d \leq 1.5D$ を満たし、その微粉末は $0.01D \leq d \leq 0.1D$ を満たすように調製されている。

ちなみに、HDDR処理により得られた磁石粉末は、その組織変態により、平均結晶粒径は $0.3 \mu\text{m}$ 程度、磁石粉末の粒径は約 $200 \mu\text{m}$ 程度である。このため、HDDR処理により得られた磁石粉末を用いたボンド磁石は、上記のようなボンド磁石とは当然に異なったものとなる。

以上のように、粒径の異なる磁石粉末を混合してボンド磁石を製造し、ボンド磁石の磁気特性や耐候性等を向上させる方法が種々提案されてきた。しかし、未だ、その性能は不十分である。特に、NdFeB系磁石粉末等の粗い磁性粉末とSmFeN系磁石粉末等の細かい磁性粉末とを混合したボンド磁石の場合、上記公報4等にもあったように、初期磁気特性には優れるものの、耐候性は劣るものとされてきた。

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものである。すなわち、従来にな  
い、高い磁気特性および高い耐候性を備えたボンド磁石を提供することを目的と  
する。また、そのボンド磁石の製造に適したコンパウンドやそれらの製造方法を  
提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究し、各種系統の実験を重ねた結果  
、これまでの常識を覆し、粗いNdFeB系磁石粉末と細かなSmFeN系磁石  
粉末とを用いた場合でも、初期磁気特性のみならず、耐候性にも優れるボンド磁  
石が得られることを新たに見いだした。そして、これに基づいて、そのNdFe  
B系磁石粉末等からなるR1FeB系粗粉末とそのSmFeN系磁石粉末等から  
なるR2Fe(N、B)系微粉末とについても広く同様の効果が得られることを  
思いつき本発明を完成させるに至った。

##### (複合希土類異方性ボンド磁石)

すなわち、本発明の複合希土類異方性ボンド磁石は、イットリウム(Y)を含  
む希土類元素(以下、「R1」と称する。)と鉄(Fe)とボウ素(B)とを主  
成分とするR1FeB系合金に水素化処理を施して得られた平均粒径が50~4  
00 $\mu$ mであるR1FeB系異方性磁石粉末と該R1FeB系異方性磁石粉末の  
構成粒子の表面を被覆する第1界面活性剤とからなるR1FeB系粗粉末が50  
~84質量%(mass%)と、Yを含む希土類元素(以下、「R2」と称する  
。)とFeと窒素(N)またはBとを主成分とする平均粒径が1~10 $\mu$ mであ  
るR2Fe(N、B)系異方性磁石粉末と該R2Fe(N、B)系異方性磁石粉  
末の構成粒子の表面を被覆する第2界面活性剤とからなるR2Fe(N、B)系  
微粉末が15~40mass%と、バインダである樹脂が1~10mass%と  
からなり、

最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>が167~223kJ/m<sup>3</sup>であり、100  
℃で1000時間経過後に再着磁して得られる磁束の減少割合を示す永久減磁率  
が6%以下であることを特徴とする。

これにより、従来になく優れた磁気特性を示すと共にその経時変化を非常に低

く抑えられる複合希土類異方性ボンド磁石（以下、適宜、「ボンド磁石」という。）が得られた。具体例を挙げれば、そのボンド磁石は、 $100^{\circ}\text{C}$ で1000時間経過後に再着磁して得られる磁束の減少割合を示す永久減磁率が6%以下、5%以下、さらには4.5%以下という優れた耐熱性、耐候性を示す。また、最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ でいえば、例えば、 $167\text{ kJ/m}^3$ 以上、 $180\text{ kJ/m}^3$ 以上、 $190\text{ kJ/m}^3$ 以上、 $200\text{ kJ/m}^3$ 以上、さらには $210\text{ kJ/m}^3$ 以上もの高い磁気特性を示す。なお、このような高磁気特性を得るために、R1FeB系粗粉末の $(BH)_{\text{max}}$ が $279.3\text{ kJ/m}^3$ 以上、R2Fe(N, B)系微粉末の $(BH)_{\text{max}}$ が $303.2\text{ kJ/m}^3$ 以上であることが好ましい。

このように本発明のボンド磁石は、磁気特性および耐候性を従来になく高次元で両立している。しかし、ボンド磁石の用途に応じて、いずれか一方の特性のみをさらに高めることも可能である。例えば、高温環境下で使用されるボンド磁石の場合、磁気特性より耐候性が優先されることがある。このような場合、例えば、磁気特性を $(BH)_{\text{max}}$ で $160\sim 165\text{ kJ/m}^3$ 程度（例えば、 $164\text{ kJ/m}^3$ ）に少し低下させつつも、耐候性を永久減磁率で-4%以下（例えば、-3.3%）という優れたものとするのが好ましい。また、均質化熱処理の省略による低コスト化を図れるものとして、従来のRFeB系異方性磁石粉末よりもBを多く含有させたものや耐候性のさらなる向上を図る観点からLaを含有させたものなどがある。このようなボンド磁石では、磁気特性を $(BH)_{\text{max}}$ で $140\sim 160\text{ kJ/m}^3$ 程度に低下させつつも、耐候性を永久減磁率で-4%以下（例えば、-3.4%）という優れたものにすることが好ましい。さらに、R1FeB系粗粉末等の配合量を低下させてボンド磁石の低コスト化を図る場合、磁気特性が $(BH)_{\text{max}}$ で $130\sim 140\text{ kJ/m}^3$ 程度となっても、永久減磁率が-5%以下（例えば、-4.5%）という優れた耐候性が確保されれば実用上十分な場合も多い。そして、後述する実施例からも明らかなように、本発明者はこのようなボンド磁石を実際に得ている。

ところで、初期の磁気特性のみならず、その経時変化が非常に小さいボンド磁石が得られた理由およびメカニズムは、現状、次のように考えることができる。



なお、本明細書でいう  $R_2Fe(N, B)$  系異方性磁石粉末には、 $SmFeN$  系磁石粉末等の  $R_2FeN$  系異方性磁石粉末と  $NdFeB$  系磁石粉末等の  $R_2FeB$  系異方性磁石粉末とが含まれる。このため、 $R_2Fe(N, B)$  系異方性磁石粉末は、少なくともそれらの一方から構成されれば足る。以下では、適宜上、 $R_2Fe(N, B)$  系異方性磁石粉末の一例として、 $R_2FeN$  系異方性磁石粉末（特に、 $SmFeN$  系磁石粉末）を使用した場合について説明するが、 $NdFeB$  系磁石粉末等の  $R_2FeB$  系異方性磁石粉末を除く趣旨ではないことを断っておく。このような事情は、 $R_2Fe(N, B)$  系微粉末についても同様である。

$NdFeB$  系磁石粉末等の  $R_1FeB$  系磁石粉末と  $SmFeN$  系磁石粉末等の  $R_2Fe(N, B)$  系磁石粉末とからなる複合希土類異方性ボンド磁石の経年劣化の主因は、前述した公報 4 にも記載されていたように、 $SmFeN$  系磁石粉末等からなる  $R_2Fe(N, B)$  系磁石粉末の酸化のし易さにあるとこれまで考えられていた。ところが、本発明者が鋭意研究したところ、水素化処理により得られた  $R_1FeB$  系異方性磁石粉末（特に、 $NdFeB$  系磁石粉末）と  $R_2Fe(N, B)$  系異方性磁石粉末（特に、 $SmFeN$  系磁石粉末）とからなるボンド磁石の場合、経年劣化の主因はむしろ、ボンド磁石の成形時に発生する  $R_1FeB$  系異方性磁石粉末粒子のマイクロクラックによる割れにあると思われる。このマイクロクラックが発生すると、活性な金属破面が露出し、 $R_1FeB$  系異方性磁石粉末の酸化が進行して、ボンド磁石の経年劣化が生じると考えられるからである。特に、水素化処理されて得られた  $R_1FeB$  系異方性磁石粉末は、マイクロクラックによる割れ感受性が高いため、上記経年劣化が生じ易い。

前述の公報 1、2 または 4 にあったように、単に、水素化処理した  $R_1FeB$  系異方性磁石粉末と  $R_2Fe(N, B)$  系磁石粉末と樹脂とを配合混合してボンド磁石を常温成形すると、その成形時に生じる応力の緩和が不十分で、 $R_1FeB$  系異方性磁石粉末の構成粒子に生じるマイクロクラックによる割れを抑制または防止することはできない。さらに、常温成形の場合、樹脂の流動性が不十分で高密度化が困難であり磁気特性の向上が図れないし、酸化の要因である酸素の排除が不十分なため、磁気特性および耐候性ともに不十分なものとなっていた。

そこで本発明者は、複合した磁石粉末からボンド磁石を成形する際に加熱成形

を採用し、割れ感受性の高いR 1 F e B系異方性磁石粉末の各構成粒子が、その加熱成形中にできた流体層（以下、本発明ではこれを「強磁性流体層」という。）に浮遊したような状態を生じさせて、前記構成粒子間の流動性を高め、構成粒子間に生じる応力を緩和することを着想した。また、このような強磁性流体層を、バインダである樹脂とこの樹脂中に分散した細かなR 2 F e（N、B）系異方性磁石粉末で構成することを着想した。そして、優れた磁気特性および耐候性を備えたボンド磁石を得ることに成功した。

ここで注意すべきことは、本発明のボンド磁石は、従来のように、粒径の異なる磁石粉末とバインダである樹脂とを単に混合、成形しただけのものではない。従来の常温成形の技術に対して、単に加熱成形を採用した場合には、必ずしも、R 1 F e B系異方性磁石粉末が流体層中に浮遊したような状態とはならず、その構成粒子間で十分な流動性が得られないことを本発明者は確認している。本発明のように、粗いR 1 F e B系異方性磁石粉末が流体層中に浮遊したような状態となり各構成粒子間の流動性を高めるには、R 1 F e B系異方性磁石粉末およびR 2 F e（N、B）系異方性磁石粉末が共にバインダである樹脂に強くなじんでいる必要がある。

そこで本発明では、その樹脂に対する界面の自由エネルギーを低下させる界面活性剤で、R 1 F e B系異方性磁石粉末とR 2 F e（N、B）系異方性磁石粉末とをそれぞれ被覆することで上記問題を解決した。この界面活性剤の介在により、その樹脂内で、R 1 F e B系異方性磁石粉末とR 2 F e（N、B）系異方性磁石粉末とは、従来とは異なる高い流動性を発揮する。すなわち、ボンド磁石の加熱成形時に、R 1 F e B系異方性磁石粉末やR 2 F e（N、B）系異方性磁石粉末が、まるで前述の流体層に浮遊しているかのような状態となる。粒径の大きなR 1 F e B系異方性磁石粉末から観れば、樹脂中に粒径の小さいR 2 F e（N、B）系異方性磁石粉末が流動性の高い強磁性流体層中に浮遊しているかのような状態となる。

こうして、上記の通り、ボンド磁石の成形時に非常に高い応力緩和効果が得られ、R 1 F e B系異方性磁石粉末のマイクロクラックの発生等に伴う磁気特性の経年劣化が著しく低減された考えられる。さらに、この優れた流動性により、十

分に高密度で非常に高い磁気特性をもつボンド磁石が得られるようになった。これは、各磁性粉末間の潤滑性が向上して、非常に優れた充填性が得られたことを意味する。この高充填率は従来にないレベルであり、これにより、磁石の基本特性である最大エネルギー積  $(BH)_{max}$  が従来にない非常に優れた特性とすることができる。ここで、従来の常温成形等によって充填率向上による高密度化を図った場合、 $R1FeB$  系粗粉末を破壊するために、 $(BH)_{max}$  は向上するものの耐候性（永久減磁特性）は劣化するのが通常であった。すなわち、このような高密度化に際して、磁気特性と耐候性とを両立させることは困難で、両特性は背反関係にあった。

ところが本発明のようにすることで、 $R1FeB$  系粗粉末の破壊を防止しつつ高密度化を達成でき、さらに、高密度化による空隙の減少による酸素排除効果も加わり、非常に優れた最大エネルギー積と永久減磁率とが得られ、従来にないハイレベルで磁気特性および耐候性を両立させることができた。

また、上記の優れた流動性は、ボンド磁石を磁場中成形する際にも有効に作用する。すなわち、各異方性磁性粉末の流動性が高い故に、優れた配向性と充填性が得られる。この非常に優れた配向性と充填性との両立により、磁気特性は一層高められる。

なお、本明細書では、便宜上、粗い  $R1FeB$  系異方性磁石粉末の表面が第1界面活性剤で被覆されたものを  $R1FeB$  系粗粉末と呼び、細かい  $R2Fe(N, B)$  系異方性磁石粉末の表面が第2界面活性剤で被覆されたものを  $R2Fe(N, B)$  系微粉末と呼んでいる。

ところで、前述したように、上記強磁性流体層は、バインダである樹脂とこの樹脂中に均一分散した  $R2Fe(N, B)$  系微粉末とからなる。これは、 $R1FeB$  系粗粉末と  $R2Fe(N, B)$  系微粉末と樹脂とからなる混合物（粉末状でも成形体状でも良い。）を加熱してボンド磁石を成形する際に形成されるものである。具体的には、その樹脂の軟化点以上で生じる液状層である。従って、この強磁性流体層は、樹脂の融点または軟化温度域で生じる。この樹脂が反応若しくは変質しない範囲であれば、その加熱温度が高い方が当然に流動性の高い強磁性流体層が得られる。この樹脂は、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でも良い。

また、その樹脂が熱硬化性樹脂の場合、短時間ならその硬化点以上に加熱しても良い。硬化点以上に加熱していても、直ぐに熱硬化性樹脂が架橋等によって硬化を開始することはないからである。むしろ、加熱成形の初期から硬化点以上に加熱することで、流動性に優れた強磁性流体層が素早く形成される。特に、通常の工業上に必要とされるタクトにおいては、高い流動性をもつ強磁性流体層が形成され、高密度で磁気特性に優れると共に耐候性にも優れるボンド磁石が得られる。なお、いうまでもないが、硬化点以上の温度で加熱する場合、所定時間を経過すると熱硬化性樹脂は硬化を開始して、上記強磁性流体層は硬化層となる。また、その樹脂が熱可塑性樹脂の場合なら、その後の冷却によって強磁性流体層は固化層となる。

なお、熱硬化性樹脂を使用して後述のコンパウンドを製造する場合、加熱混練中の温度は、その樹脂の軟化点以上、硬化点未満とすることが良い。硬化点以上の温度で加熱混練して製造したコンパウンドを用いると、得られたボンド磁石に割れが生じたり、磁気特性が劣化したりするからである。

上述のように、樹脂が軟化する温度域で、その強磁性流体層は高い流動性を持ち、粒径の粗いR1FeB系異方性磁石粉末は界面活性剤を介して、その強磁性流体層によって良好に潤滑される。その結果、ボンド磁石の成形時に非常に高い応力緩和効果が得られ、前述のマイクロクラックの発生やそれに伴う割れが防止でき、新生破面の酸化に伴う磁気特性の経年劣化が著しく低減される。また、このような優れた流動性に起因して、高充填性、高充填性に伴う酸素高排除性、高配向性、高潤滑性等も得られ、非常に高い磁気特性と高い耐候性とを備えたボンド磁石が得られるようになった。

そして、このような優れた耐候性を有するボンド磁石は、室温環境下で使用される機器のみならず、酸化劣化が進行し易い高温環境下で使用される機器（例えば、ハイブリット車や電気自動車の駆動モータ等）に、非常に好適である。これらの用途においては、最大エネルギー積（BH） $\text{max} \geq 167 \text{ kJ/m}^3$ 以上の高磁気特性と永久減磁率が6%以下の優れた耐候性を保有するボンド磁石が求められている。本発明のボンド磁石は、これらを初めて満足させたものである。

（複合希土類異方性ボンド磁石用コンパウンド）

本発明は、上記ボンド磁石の製造に適したコンパウンドとしても把握できる。

すなわち本発明は、R1とFeとBとを主成分とするR1FeB系合金に水素化処理を施して得られた平均粒径が50～400 $\mu$ mであるR1FeB系異方性磁石粉末と該R1FeB系異方性磁石粉末の構成粒子の表面を被覆する第1界面活性剤とからなるR1FeB系粗粉末が50～84質量% (mass%) と、R2とFeとNまたはBとを主成分とする平均粒径が1～10 $\mu$ mであるR2Fe (N、B) 系異方性磁石粉末と該R2Fe (N、B) 系異方性磁石粉末の構成粒子の表面を被覆する第2界面活性剤とからなるR2Fe (N、B) 系微粉末が15～40mass%と、バインダである樹脂が1～10mass%とからなり、

前記R1FeB系粗粉末の構成粒子の表面が、前記樹脂中に前記R2Fe (N、B) 系微粉末が均一分散した被覆層で被覆されていることを特徴とする複合希土類異方性ボンド磁石用コンパウンドとしても良い。

このような優れた均一分散性、すなわち、R1FeB系粗粉末のまわりにR2Fe (N、B) 系微粉末と樹脂とが均一分散していることにより、ボンド磁石を成形する際の成形圧力を比較的低くしても、十分に高密度で非常に高い磁気特性をもつボンド磁石が得られるようになった。この成形圧力の低減は、設備費の削減や製造タクトの短縮による製造コスト低減に寄与する。

これは、R1FeB系粗粉末のまわりにR2Fe (N、B) 系微粉末と樹脂とが均一分散していることで、R1FeB系粗粉末間の空隙にR2Fe (N、B) 系微粉末が移動する移動距離を短くできたことによるとと思われる。

また、このような作用効果に加えて、R1FeB系粗粉末のまわりにR2Fe (N、B) 系微粉末と樹脂とが均一分散することで、R2Fe (N、B) 系微粉末が加熱磁場成形中で偏在することが無くなり、R1FeB系粗粉末の各構成粒子間の空隙にR2Fe (N、B) 系微粉末が均一、かつ、すばやく供給されるようになる。そして、さらに高い充填率とR1FeB系粗粉末の割れに対する高い抑止効果とが低圧力で容易に達成されるようになったと思われる。そして、これらの作用効果は、R1FeB系粗粉末、R2Fe (N、B) 系微粉末および樹脂を予め加熱混練してコンパウンドとしておいた場合に顕著に現れる。

この複合希土類異方性ボンド磁石用コンパウンドは、例えば、成形温度150

℃、磁場 2.0 MA/m、成形圧力 392 MPa の条件下で加熱磁場成形した際に得られるボンド磁石の相対密度が 92～99% となると好適である。

(複合希土類異方性ボンド磁石およびそのコンパウンドの製造方法)

さらに、本発明は、上記ボンド磁石やコンパウンドの製造方法としても把握できる。

すなわち、本発明は、R1 と Fe と B とを主成分とする R1FeB 系合金に水素化処理を施して得られた平均粒径が 50～400 μm である R1FeB 系異方性磁石粉末の構成粒子の表面を第 1 界面活性剤で被覆してなる R1FeB 系粗粉末が 50～84 mass % と、R2 と Fe と N または B とを主成分とする平均粒径が 1～10 μm である R2Fe (N、B) 系異方性磁石粉末の構成粒子の表面を第 2 界面活性剤で被覆してなる R2Fe (N、B) 系微粉末が 15～40 mass % と、バインダである樹脂が 1～10 mass % とからなる混合物を、該樹脂の軟化点以上の温度に加熱すると共に該樹脂を軟化状態または熔融状態としつつ配向磁場を印加して該 R1FeB 系粗粉末および該 R2Fe (N、B) 系微粉末をを配向させる加熱配向工程と、該加熱配向工程後の混合物を加熱加圧成形する成形工程とからなり、

該 R1FeB 系粗粉末の構成粒子間に該 R2Fe (N、B) 系微粉末および該樹脂が均一に充填されてなる複合希土類異方性ボンド磁石が得られることを特徴とする複合希土類異方性ボンド磁石の製造方法としても良い。

ここで、上記混合物は、前記 R1FeB 系粗粉末の構成粒子の表面が、前記樹脂中に前記 R2Fe (N、B) 系微粉末が均一分散した被覆層で被覆されたコンパウンドからなると好適である。

前述したように、R1FeB 系粗粉末のまわりに R2Fe (N、B) 系微粉末と樹脂とが均一分散していることにより、ボンド磁石を成形する際の成形圧力を比較的低くしても、十分に高密度で非常に高い磁気特性をもつボンド磁石が得られる。この成形圧力の低減は、設備費の削減や製造タクトの短縮による製造コスト低減に寄与する。さらに、R2Fe (N、B) 系微粉末が加熱磁場成形中で偏在することが無くなり、R1FeB 系粗粉末の各構成粒子間の空隙に R2Fe (N、B) 系微粉末が均一、かつ、すばやく供給されるようになる。そして、さら

に高い充填率とR 1 F e B系粗粉末の割れに対する高い抑止効果とが低圧力下で容易に達成され、磁気特性および耐候性等に関して安定した品質のボンド磁石を得易い。

このようなコンパウンドは、例えば、前記R 1 F e B系粗粉末と前記R 2 F e (N、B)系微粉末と前記樹脂とを該樹脂の軟化点以上の温度で加熱混練する加熱混練工程を経て得られる。

すなわち、R 1とF eとBとを主成分とするR 1 F e B系合金に水素化処理を施して得られた平均粒径が50～400 $\mu$ mであるR 1 F e B系異方性磁石粉末の構成粒子の表面を第1界面活性剤で被覆してなるR 1 F e B系粗粉末を50～84mass%と、R 2とF eとNまたはBとを主成分とする平均粒径が1～10 $\mu$ mであるR 2 F e (N、B)系異方性磁石粉末の構成粒子の表面を第2界面活性剤で被覆してなるR 2 F e (N、B)系微粉末を15～40mass%と、バインダである樹脂を1～10mass%とを混合する混合工程と、該混合工程後に得られた混合物を該樹脂の軟化点以上の温度で加熱混練する加熱混練工程とからなり、

前記R 1 F e B系粗粉末の構成粒子の表面が、前記樹脂中に前記R 2 F e (N、B)系微粉末が均一分散した被覆層で被覆されたコンパウンドが得られることを特徴とする本発明の複合希土類異方性ボンド磁石用コンパウンドの製造方法により得られる。

ところで、ボンド磁石の成形に必要な各工程を、連続的に一段階で行っても良いし、生産性、寸法精度、品質安定性等を考慮して多段階で行っても良い。例えば、加熱配向工程とその後の成形工程とを一つの成形型中で連続的に行って良いし（一段成形）、異なる成形型中で行っても良い（二段成形）。また、加熱配向工程中に加圧を伴っても良い。さらに、原料（混合粉末または本発明のコンパウンド）を秤量する工程をさらに別の成形型中で行っても良い（三段成形）。この三段成形の場合、加熱配向工程前の混合物を、前記コンパウンド等を成形型のキャビティへ充填して加圧成形した予備成形体としておいても良い。そして、加熱配向工程は、この予備成形体に対して行えば良い。このように、ボンド磁石の成形に必要な工程を多段階とすることで、生産性の向上を図り易いし、設備

の自由度も増す。

ちなみに、上記製造方法で、加熱配向工程を設けているのは、各異方性磁性粉末を配向させることで、高磁気特性のボンド磁石が得られるからである。また、高磁気特性が要求されるボンド磁石の場合、その用途に応じて要求される磁界の方向が決っているからである。この加熱配向工程中での各磁性粉末の流動性が大きい程、磁気特性に優れたボンド磁石が得られる。そこで、例えば、熱硬化性樹脂を使用する場合、その熱硬化性樹脂を硬化点以上に加熱して、樹脂の流動性を高めた状態で上記加熱配向工程を行うとより好適である。

(その他)

さらに、上記製造方法を実施して得られたボンド磁石またはコンパウンドとして把握することもできる。

すなわち、本発明は、上記複合希土類異方性ボンド磁石の製造方法によって得られることを特徴とする複合希土類異方性ボンド磁石としても良い。

また、本発明は、上記複合希土類異方性ボンド磁石用コンパウンドの製造方法によって得られることを特徴とする複合希土類異方性ボンド磁石用コンパウンドとしても良い。

#### 図面の簡単な説明

図1Aは、本発明に係る複合希土類異方性ボンド磁石用コンパウンドを模式的に示した図である。

図1Bは、従来のボンド磁石用コンパウンドを模式的に示した図である。

図2Aは、本発明に係る複合希土類異方性ボンド磁石を模式的に示した図である。

図2Bは、従来のボンド磁石を模式的に示した図である。

図3は、成形圧力と相対密度との関係を示すグラフである。

図4は、本発明に係る複合希土類異方性ボンド磁石を観察したSEM2次電子像写真であり、ボンド磁石の金属粉末に注目したものである。

図5は、本発明に係る複合希土類異方性ボンド磁石を観察したNdのEPMA像写真であり、NdFeB系磁石粉末のNd元素に注目したものである。



図6は、本発明に係る複合希土類異方性ボンド磁石を観察したSmのEPMA像写真であり、 $R_2Fe(N, B)$ 系異方性磁石粉末のSm元素に注目したものである。

## 発明を実施するための最良の形態

### A. 実施形態

以下に実施形態を挙げて、本発明をより詳しく説明する。以下の内容は、適宜、本発明のボンド磁石のみならず、コンパウンドやそれらの製造方法にも該当する。

#### (1) $R_1FeB$ 系異方性磁石粉末

① $R_1FeB$ 系異方性磁石粉末は、 $R_1$ とFeとBとを主成分とする $R_1FeB$ 系合金に水素化処理を施して得られた粉末である。

本発明でいう水素化処理には、HDDR処理法(hydrogenation-decomposition-disproportionation-recombination)やd-HDDR処理法がある。

HDDR処理法は、主に2つの工程からなる。すなわち、 $100\text{ kPa}$  ( $1\text{ atm}$ ) 程度の水素ガス雰囲気中で $500\sim 1000^\circ\text{C}$ に保持し、三相分解不均化反応を起こさせる第1工程(水素化工程)と、その後真空にして脱水素を行う脱水素工程(第2工程)とからなる。脱水素工程は、例えば、水素圧力を $10^{-1}\text{ Pa}$ 以下の雰囲気にする工程である。また、その温度は、例えば、 $500\sim 1000^\circ\text{C}$ とすれば良い。なお、本明細書でいう水素圧力は、特に断らない限り水素の分圧を意味する。従って、各工程中の水素分圧が所定値内であれば、真空雰囲気でも不活性ガス等の混合雰囲気でも良い。その他、HDDR処理自体については、特公平7-68561号公報、特許第2576671号公報等に詳しく開示されているので、適宜参照できる。

一方、d-HDDR処理は、公知文献(三嶋ら：日本応用磁気学会誌、24(2000)、p. 407)にも詳細に報告されているように、室温から高温にかけて、 $R_1FeB$ 系合金と水素との反応速度を制御することによりなされる。具体的には、室温でその合金に水素を十分に吸収させる低温水素化工程(第1工程

）と、低水素圧力下で三相分解不均化反応を起こさせる高温水素化工程（第2工程）と、可能な限り高い水素圧力下で水素を解離させる第1排気工程（第3工程）と、その後の材料から水素を除去する第2排気工程（第4工程）の4つの工程から主になる。HDDR処理と異なる点は、温度や水素圧力の異なる複数の工程を設けることで、R1FeB系合金と水素との反応速度を比較的緩やかに保ち、均質な異方性磁粉が得られるように工夫されている点である。

具体的にいうと、低温水素化工程は、例えば、水素圧力が30～200 kPaで600℃以下の水素ガス雰囲気中に保持する工程である。高温水素化工程は、水素圧力が20～100 kPaで750～900℃の水素ガス雰囲気中に保持する工程である。第1排気工程は、水素圧力が0.1～20 kPaで750～900℃の水素ガス雰囲気中に保持する工程である。第2排気工程は、水素圧力を $10^{-1}$  Pa以下の雰囲気中に保持する工程である。

このような上記HDDR処理法やd-HDDR処理法を用いることにより、R1FeB系異方性磁石粉末を工業レベルで量産できる。特に、異方性を高めた高性能な磁石粉末を量産する観点からは、d-HDDR処理法が好ましい。

②R1FeB系異方性磁石粉末の平均粒径を50～400  $\mu\text{m}$ としたのは、50  $\mu\text{m}$ 未満では、保磁力（iHc）が低下し、400  $\mu\text{m}$ を超えると残留磁束密度（Br）が低下するからである。その平均粒径は、74～150  $\mu\text{m}$ であるとより好ましい。

また、その配合比を50～84 mass%としたのは、50 mass%未満では最大エネルギー積（BH）maxが低下し、84 mass%を超えると、強磁性流体層が相対的に少なくなり、永久減磁の抑制効果が薄れるからである。その配合比は、70～80 mass%であるとより好ましい。なお、本明細書でいうmass%は、ボンド磁石全体またはコンパウンド全体を100 mass%としたときの割合である。

③R1FeB系異方性磁石粉末の組成は、特に限定されないが、例えば、R1が11～16原子%（at%）、Bが5.5～15原子%（at%）およびFeを主成分とするものであり、適宜、不可避不純物を含み得る。代表的なものは、R<sub>1.2</sub>Fe<sub>1.4</sub>Bを主相とするものである。この場合、R1が11 at%未満では $\alpha$

Fe相が析出して磁気特性が低下し、16at%を超えると $R_{1.2}Fe_{1.4}B$ 相が減少し磁気特性が低下する。また、Bが5.5at%未満では、軟磁性の $R_{1.2}Fe_{1.7}$ 相が析出して磁気特性が低下し、15at%を超えると、磁石粉末中のBリッチ相の体積分率が高くなり、 $R_{1.2}Fe_{1.4}B$ 相が減少して磁気特性が低下するため好ましくない。

このようなR1は、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、ランタノイドからなる。もつとも、磁気特性に優れる元素として、R1が、Y、ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、サマリウム (Sm)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm) およびルテチウム (Lu) の少なくとも1種以上からなると好適である。この点は、後述のR2に関しても同様である。R1は、特に、コスト及び磁気特性の観点から、Nd、PrおよびDyの一種以上から主になると好ましい。

さらに、本発明に係る $R_1FeB$ 系異方性磁石粉末は、上記R1とは別に、Dy、Tb、NdまたはPrの少なくとも一種以上の希土類元素 (R3) を含有していると好ましい。具体的には、各粉末全体を100at%としたときに、R3を0.05~5.0at%含有すると好ましい。これらの元素は、 $R_1FeB$ 系異方性磁石粉末の初期保磁力を高め、ボンド磁石の経年劣化抑制にも効果を発揮するからである。これらのことは、後述の $R_2Fe(N, B)$ 系異方性磁石粉末についても同様であり、例えば、R1とR2とは同一でも良い。

R3が0.05at%未満では、初期保磁力の増加が少なく、5at%を超えると $(BH)_{max}$ の低下を生じる。R3は0.1~3at%であるとより好ましい。

また、本発明の $R_1FeB$ 系異方性磁石粉末は、上記R1とは別に、Laを含有していると好ましい。具体的には、各粉末全体を100at%としたときに、Laを0.001~1.0at%含有すると好ましい。これにより、その磁石粉末やボンド磁石の経年劣化が抑制されるからである。これらのことも、後述の $R_2Fe(N, B)$ 系異方性磁石粉末についても同様である。

ここで、Laが経年劣化の抑制に有効なのは、Laは希土類元素 (R. E.)

中で最も酸化電位の大きな元素である。このため、 $L a$ がいわゆる酸素ゲッタとして作用し、前記 $R 1$  ( $N d$ 、 $D y$ 等)よりも $L a$ が選択的に(優先的に)酸化され、結果的に $L a$ を含有した磁石粉末やボンド磁石の酸化が抑制されるからである。

ここで、 $L a$ は、不可避不純物のレベルを越える微量含有されている程度で、耐候性等の向上効果を発揮する。そして、 $L a$ の不可避不純物レベル量が、 $0.001 \text{ at} \%$ 未満であることから、本発明では、 $L a$ 量を $0.001 \text{ at} \%$ 以上とした。一方、 $L a$ が $1.0 \text{ at} \%$ を超えると、 $i H c$ の低下を招き好ましくない。ここで、 $L a$ 量の下限が、 $0.01 \text{ at} \%$ 、 $0.05 \text{ at} \%$ 、さらには $0.1 \text{ at} \%$ であると、十分な耐候性等の向上効果が発揮されより好ましい。そして、耐候性等の向上および $i H c$ の低下抑制の観点から、 $L a$ 量が $0.01 \sim 0.7 \text{ at} \%$ であると一層好ましい。なお、 $R 1 F e B$ 系異方性磁石粉末中の $B$ が $10.8 \sim 15 \text{ at} \%$ の場合、 $L a$ を含有する磁石粉末の組成は、 $R 1_2 F e_{14} B_{11}$ 相を単一相若しくはほぼ単一相として存在させ得る合金組成ではなく、 $R 1_2 F e_{14} B_{11}$ 相と $B - r i c h$ 相等の多相組織からなる合金組成となる。

$R 1 F e B$ 系異方性磁石粉末は、 $R 1$ 、 $B$ および $F e$ 以外に、その磁気特性等を向上させる種々の元素を含有しても良い。

例えば、 $0.01 \sim 1.0 \text{ at} \%$ のガリウム ( $G a$ )、 $0.01 \sim 0.6 \text{ at} \%$ のニオブ ( $N b$ ) の1種または2種を含有することが好ましい。 $G a$ を含有することで、 $R 1 F e B$ 系異方性磁石粉末の保磁力が向上する。ここで、 $G a$ の含有量が $0.01 \text{ at} \%$ 未満では保磁力の向上の効果が得られず、 $1.0 \text{ at} \%$ を超えると逆に保磁力を減少させる。 $N b$ を含有することで、水素化処理における順組織変態および逆組織変態の反応速度が容易にコントロールできるようになる。ここで、 $N b$ の含有量が $0.01 \text{ at} \%$ 未満では反応速度をコントロールするのが難しく、 $0.6 \text{ at} \%$ を超えると保磁力を減少させる。特に $G a$ 、 $N b$ を上記範囲内で複合含有すると、単体で含有した場合に比べ保磁力及び異方化とも向上させることができ、その結果  $(B H)_{\max}$  を増加させる。

また、アルミニウム ( $A l$ )、ケイ素 ( $S i$ )、チタン ( $T i$ )、バナジウム ( $V$ )、クロム ( $C r$ )、マンガン ( $M n$ )、ニッケル ( $N i$ )、銅 ( $C u$ )、

ゲルマニウム (Ge)、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、インジウム (In)、スズ (Sn)、ハフニウム (Hf)、タンタル (Ta)、タングステン (W)、鉛 (Pb) のうち1種または2種以上を合計で0.001~5.0 at%含有することが好ましい。これらの原子を含有することで、得られた磁石の保磁力、角形比を改善することができる。また、含有量が0.001 at%未満では磁気特性の改善の効果が現れず、5.0 at%を超えると析出相などが析出し保磁力が低下する。

さらに、コバルト (Co) を0.001~20 at%で含有することが好ましい。Coを含有することで、ボンド磁石のキュリー温度を上げることができ、温度特性が改善される。ここで、Coの含有量が0.001 at%未満ではCo含有の効果が見られず、20 at%を超えると残留磁束密度が低下し磁気特性が低下するようになる。

R1FeB系異方性磁石粉末の原料合金の調製方法は、特に限定されないが、一般的な方法として、高純度の合金材料を用い、所定の組成となるようにそれぞれを用意する。これらを混合した後に、高周波溶解法等の各溶解法により溶解し、これを鑄造して合金のインゴットを作成する。このインゴットを原料合金とし、これを粉砕して粗粉末状のものを原料合金としても良い。さらに、原料インゴットに均質化処理を施して組成分布の偏りを減少させた合金を原料合金とすることもできる。加えて、この均質化処理したインゴットを粉砕して粗粉末状とし、これを原料合金とすることもできる。なお、インゴットの粉砕や、上記水素化処理後に行う粉末化は、乾式若しくは湿式の機械粉砕（ジョークラッシャ、ディスクミル、ボールミル、振動ミル、ジェットミル等）等を用いて行うことができる。

前述した、Dy、Tb、NdまたはPr (R3)、La、Ga、Nb、Co等の合金元素も、上記調製中に原料合金に含有させれば効率的である。もっとも、前述したように、R3やLaはR1FeB系異方性磁石粉末等の耐候性を向上させる元素であるから、Laが磁石粉末の構成粒子等の表面またはそれらの近傍に存在する方が好ましい。従って、原料合金中に最初からR3やLaを含有させておくよりも、磁石粉末の製造途中または製造後に、R3系粉末やLa系粉末をR

1 F e B系粉末に混合して、磁石粉末の表面または内部にL aを拡散等させる方がより耐候性に優れる磁石粉末が得られる。

なお、R 3系粉末は、少なくとも上記R 3を含有しておれば良く、例えば、R 3単体、R 3合金、R 3化合物およびそれらの水素化物等の一種以上からなる。また、同様に、L a系粉末は、少なくともL aを含有しておれば良く、例えば、L a単体、L a合金、L a化合物およびそれらの水素化物等の一種以上からなる。R 3合金やL a合金には、磁気特性への影響等を考慮して、遷移金属元素（TM）とL aとの合金、化合物（金属間化合物を含む）または水素化物からなると好ましい。これらの具体例を挙げれば、例えば、L a C o（H x）、L a N d C o（H x）、L a D y C o（H x）、R 3 C o（H x）、R 3 N d C o（H x）、R 3 D y C o（H x）等がある。

R 3系粉末についても同様である。

なお、それらの粉末が合金または化合物（水素化物を含む）からなる場合、その合金等に含有されるR 3やL aは20 a t %以上、さらには60 a t %以上であれば好適である。また、磁石粉末の表面または内部にR 3やL aを拡散する場合は、例えば、R 1 F e B系磁石粉末にR 3系粉末やL a系粉末を混合してなる混合粉末を、673～1123 Kに加熱する拡散熱処理工程により行うことができる。この拡散熱処理工程は、R 3系粉末やL a系粉末の混合後に行っても、その混合と同時にに行っても良い。この処理温度が673 K未満では、R 3系粉末やL a系粉末が液相になり難く、十分な拡散処理が困難となる。一方、1123 Kを超えると、R 1 F e B系磁石粉末等の結晶粒成長を生じ、i H cの低下を招き、耐候性（永久減磁率）を十分に向上させることができない。その処理時間は、0.5～5時間が好ましい。0.5時間未満ではR 3やL aの拡散が不十分となり、磁石粉末の耐候性等があまり向上しない。一方、5時間を超えるとi H cの低下を招く。

なお、言うまでもないが、この拡散熱処理工程は、酸化防止雰囲気（例えば、真空雰囲気）中で行われるのが好ましい。また、この拡散熱処理工程を、HDD R処理の脱水素工程やd-HDD R処理の第1排気工程または第2排気工程に融合させて行う場合は、それらの処理温度、処理時間および処理雰囲気を両者の共

通する範囲に調整する。

これらの処理を行う際のR 1 F e B系磁石粉末、R 3系粉末またはL a系粉末の形態（粒径等）は問わないが、拡散熱処理工程を効率的に進める観点から、R 1 F e B系磁石粉末の平均粒径が1 mm以下、R 3系粉末やL a系粉末の平均粒径が25  $\mu$  m以下程度であれば好適である。なお、このR 1 F e B系磁石粉末は、水素化処理の進行具合により、水素化物であったり磁石粉末であったりし、また、組織も3相分解したものであったり、それらが再結晶したものであったりする。

また、R 1 F e B系磁石粉末の製造途中でR 3やL aを添加する場合、相手材であるR 1 F e B系磁石粉末は、多かれ少なかれ水素化物の状態となっている（以下、この水素化物の粉末を「R 1 F e B H<sub>x</sub>粉末」という。）。何故なら、水素化工程後、脱水素工程終了前または高温水素化工程後、第2排気工程終了前にR 3やL aを添加することになるからである。このR 1 F e B H<sub>x</sub>粉末等は、水素を含有しない場合に比べて、R 1やF eが非常に酸化され難い状態にある。このため、酸化が抑制された状態でR 3やL aの拡散やコーティングを行うことで、耐候性に優れる磁石粉末を安定した品質で製造できる。そして同理由により、R 3系粉末やL a系粉末も水素化物の状態にあることが好ましい。例えば、R 3 C o H<sub>x</sub>やL a C o H<sub>x</sub>等であれば良い。

さらに、本発明の優れた磁気特性をもつボンド磁石を得る上で、R 1 F e B系異方性磁石粉末は、279.3 kJ/m<sup>3</sup>以上、さらには344 kJ/m<sup>3</sup>以上が好ましい。

上述した事情は、後述のR 2 F e（N、B）系異方性磁石粉末の場合、特に、R 2 F e B系異方性磁石粉末の場合にも同様である。

## （2）R 2 F e（N、B）系異方性磁石粉末

①R 2 F e（N、B）系異方性磁石粉末は、粗いR 1 F e B系異方性磁石粉末間を充填して、ボンド磁石の磁気特性、特に最大エネルギー積を向上させる上で有効となる。このR 2 F e（N、B）系異方性磁石粉末には、前述したように、R 2 F e N系異方性磁石粉末とR 2 F e B系異方性磁石粉末とが含まれ、それらの少なくとも一種からなる。いずれの場合でも、R 2 F e（N、B）系異方性磁石

粉末は、 $R_1FeB$ 系異方性磁石粉末よりも粒径が相当小さいものである。

その組成は、特に限定されず、適宜、不可避不純物を含んでも良い。代表的なものは、 $Sm_2Fe_{17}N$ を主相とするものである。また、 $R_2Fe(N, B)$ 系異方性磁石粉末の場合も、主成分以外に、その磁気特性等を向上させる種々の元素を含有しても良い。

ちなみに、 $R_2Fe(N, B)$ 系異方性磁石粉末の一つである $SmFeN$ 系磁石粉末は、例えば、次のような方法により得ることができる。所望する組成の $Sm-Fe$ 合金を溶体化処理して窒素ガス中で粉砕する。その粉砕後、 $NH_3+H_2$ 混合ガス中で窒化処理を行った後に冷却する。そして、ジェットミル等で微粉砕すれば、 $10\mu m$ 以下の細かな $SmFeN$ 系磁石粉末が得られる。

②この $SmFeN$ 系磁石粉末は、単磁区粒子サイズとなる粒径にすることで、高い保磁力が発生する。このような観点から、 $R_2Fe(N, B)$ 系異方性磁石粉末の平均粒径を $1\sim 10\mu m$ とした。 $1\mu m$ 未満では、①酸化し易くなり、②残留磁束密度が低下し最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ も低下するため好ましくない。 $10\mu m$ を超えると①単磁区粒子が得られず、②保磁力が低下するため好ましくない。

また、その配合比を $15\sim 40mass\%$ としたのは、 $15mass\%$ 未満では、 $R_1FeB$ 系異方性磁石粉末の構成粒子間を充填するには量が少ない。一方、 $40mass\%$ を超えると、相対的に $R_1FeB$ 系異方性磁石粉末が少なくなり、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が低下する。

さらに、本発明の優れた磁気特性をもつボンド磁石を得る上で、 $R_2Fe(N, B)$ 系異方性磁石粉末は、 $303.2kJ/m^3$ 以上、さらには $319kJ/m^3$ 以上が好ましい。

### (3) 界面活性剤および樹脂

①界面活性剤を用いるのは、ボンド磁石を加熱成形する際に、 $R_1FeB$ 系異方性磁石粉末および $R_2Fe(N, B)$ 系異方性磁石粉末の樹脂中での流動性を高めるためである。これにより、その加熱成形時に高潤滑性、高充填性、高配向性等が発現されて、磁気特性および耐候性に優れたボンド磁石が得られる。

特に、粒径の大きな $R_1FeB$ 系粗粉末に着目すれば、上記加熱成形時、 $R_1$



F e B系粗粉末はその全面を覆う第1界面活性剤の存在によって、強磁性流体層の海の中に浮遊したような状態で存在するようになる。その結果、割れ感受性の高いR 1 F e B系異方性磁石粉末からボンド磁石を成形する際にも、その構成粒子は容易に回転等して、応力集中が大幅に緩和され、マイクロクラックの進展が防止される。

また、R 2 F e (N、B)系異方性磁石粉末を界面活性剤で被覆することにより、バインダである樹脂とR 2 F e (N、B)系異方性磁石粉末との結合度が強まる。つまり、両者は一体となって、前記強磁性流体層は一層擬似的な流体として振舞うようになる。また、R 2 F e (N、B)系異方性磁石粉末は、第2界面活性剤の存在により、樹脂内に均一に分散した状態となり、ボンド磁石の相対密度および磁気特性の向上にも大きく寄与する。

このように、R 1 F e B系異方性磁石粉末側のみならず、そのR 2 F e (N、B)系異方性磁石粉末側にも界面活性剤は不可欠である。

本発明の場合、R 1 F e B系異方性磁石粉末の粒子表面を被覆する界面活性剤と、R 2 F e (N、B)系異方性磁石粉末の粒子表面を被覆する界面活性剤とを便宜上区別しているが、両者は同一でも異なっても良い。共通の界面活性剤を利用すればその被覆処理が容易となり、生産上好ましい。

このような界面活性剤の種類は、特に限定されないが、バインダとしてしようされる樹脂の種類を考慮して決定される。例えば、その樹脂がエポキシ樹脂なら、界面活性剤としてチタネート系カップリング剤あるいはシラン系カップリング剤を挙げることができる。このほか、樹脂と界面活性剤との組み合わせとして、フェノール樹脂ならシラン系カップリング剤を利用できる。

②本発明で用いる樹脂は、ボンド磁石中のバインダとしての役割を果たす。それは、熱硬化性樹脂に限らず、熱可塑性樹脂でも良い。熱硬化性樹脂には、例えば、前述のエポキシ樹脂、フェノール樹脂等あり、熱可塑性樹脂には、例えば12ナイロン、ポリフェニレンサルファイド等がある。

本発明で樹脂の配合比を1～10mass%としたのは、1mass%未満では、バインダとしての結合力に欠け、10mass%を超えると高い(BH)max等の磁気特性が低下する。

③本発明では、界面活性剤で被覆した各磁石粉末をR 1 F e B系粗粉末およびR 2 F e (N、B)系微粉末と呼んでいるが、「粗」粉末または「微」粉末は、それぞれの相対的な粒径を便宜的に呼称するために用いているだけに過ぎない。R 1 F e B系粗粉末は、例えば、R 1 F e B系異方性磁石粉末と上記第1界面活性剤の溶液とを攪拌後に乾燥させる第1被覆工程により得られる。同様に、R 2 F e (N、B)系微粉末は、例えば、R 2 F e (N、B)系異方性磁石粉末と上記第2界面活性剤の溶液とを攪拌後に乾燥させる第2被覆工程により得られる。こうして得られた界面活性剤層は、膜厚が0.5～2 μm程度のものであり、各粉末粒子の全面をコーティングしている。

#### (4) コンパウンドとボンド磁石

本発明のコンパウンドは、例えば、R 1 F e B系粗粉末とR 2 F e (N、B)系微粉末と樹脂とを混合した後に、それらの混合物を加熱混練して得られるものである。その形態は、粒径が50～500 μm程度の顆粒状である。

この様子を、上記磁性粉末の一例である粗いN d F e B系磁石粉末と微細なS m F e N系磁石粉末とについてSEM観察により撮影したEPMA写真に基づき模式的に転写したものを図1Aに示す。図1Bは、N d F e B系磁石粉末と樹脂とからなる従来のコンパウンドの様子を模式的に示したものである。図1Bから判るように、従来のコンパウンドの場合、N d F e B系磁石粉末の粒子表面に、樹脂が吸着しているだけである。

これに対し、図1Aから判るように、本発明のコンパウンドの場合は、S m F e N系磁石粉末が第2界面活性剤を介して樹脂に包込まれた状態にあるS m F e N系微粉末が、N d F e B系磁石粉末が第1界面活性剤によって被覆された状態にあるN d F e B系粗粉末の粒子表面に均一に分散した状態となっている。そして、その周囲がさらに樹脂により埋められた状態となっている。なお、図1Aでは、N d F e B系粗粉末が一粒毎に分離している様子を示しているが、本発明にいうコンパウンドはこのような状態のものには限られない。すなわち、本発明のコンパウンドは、R 1 F e B系粗粉末の構成粒子が複数結着したものからなっても良いし、さらには、一粒毎に分離したものと複数粒が結着したものの混合物からなっても良い。

次に、これらのコンパウンドを加熱磁場中で加圧成形して得たボンド磁石の一部を拡大し、図1A、Bと同様に模式的に示したものが図2A、Bである。図2Aは本発明のボンド磁石を示し、図2Bは従来のボンド磁石を示す。図2Bをみれば明らかなように、従来のボンド磁石の場合、加圧成形に際して、NdFeB系磁石粉末の粒子同士が直接接触し合って局部に応力が集中する。その結果、水素化処理されて割れ感受性が高くなっているNdFeB系磁石粉末の粒子は、マイクロクラックやそれによる割れ等を生じる。そして、新たに生成された活性な破面には磁気特性の劣化原因となる酸化層が形成されるようになる。

一方、本発明のボンド磁石の場合、コンパウンドを加熱磁場中成形する際、図2Aから明らかなように、NdFeB系粗粉末の各構成粒子の表面は、SmFeN系微粉末と樹脂とにより均一に囲繞された状態となる。つまり、NdFeB系粗粉末の各構成粒子間は、それらによって密に充填された状態となっている。その結果、NdFeB系粗粉末は、SmFeN系微粉末と樹脂とによって形成された強磁性流体層中にまるで浮遊しているかのような状態となっている。この強磁性流体層による高い流動性によって、NdFeB系粗粉末の粒子同士は潤滑性に優れた環境下に置かれ、NdFeB系粗粉末の粒子同士は大きな姿勢自由度を得る。また、NdFeB系粗粉末の構成粒子間に存在する強磁性流体層はいわゆるクッションの役割を果たして、NdFeB系粗粉末の各構成粒子が直接に接触して、局部的な応力集中を生じるのを妨げる。こうして、従来のボンド磁石内部に生じていたようなマイクロクラックやそれによる割れ等が抑制、防止されて、経年劣化が非常に少ないボンド磁石が得られた。

ここでは、R1FeB系粗粉末とR2Fe(N、B)系微粉末と樹脂とを加熱混練して得たコンパウンドから、ボンド磁石を加熱成形した場合について説明したが、上記のような事情はこのような場合に限られるものではない。

すなわち、上記コンパウンドを使用せずに、各磁性粉末と樹脂との混合粉末等を成型型のキャビティ等へ直接充填して、加熱成形した場合であっても、上述の場合と同様に、磁気特性および耐候性に優れたボンド磁石が得られることを本発明者は確認している。これは、各磁性粉末の表面を界面活性剤で被覆することで、加熱により軟化または溶融した樹脂とのなじみ性または濡れ性が非常に向上し

たため、熔融した樹脂の流動性が向上したと考えられる。このような場合、樹脂を素早く軟化熔融状態とするのがより好ましいので、比較的高温で加熱すると良い。例えば、熱硬化性樹脂を使用する場合であれば、磁場配向する段階から硬化点以上に加熱して成形すれば良い。

勿論、上記コンパウンドを使用することで、強磁性流体層中での R 1 F e B 系粗粉末の均一分散性がさらに向上し、高磁気特性および高耐候性のボンド磁石がより安定して得られるのは言うまでもない。

ところで、本明細書でいう「流動性」は、上記強磁性流体層中での、R 1 F e B 系異方性磁石粉末の充填性、潤滑性、配向性等に関連し、より具体的には、その回転等の移動容易性や姿勢自由度等に関連する。

この流動性は、使用するコンパウンドの粘度、ボンド磁石の成形時におけるせん断トルク、任意の成形圧力下での成形した場合のボンド磁石の相対密度等のいずれによっても、指標することができる。但し、本明細書では、相対密度をその流動性の指標とした。なぜなら、相対密度を測定した試料そのもので目的である永久減磁率を測定できるからである。ここで相対密度とは、原料の配合比から決まる理論密度に対する、成形体の密度の比率である。

次に、実際に、種々の成形圧力下で成形した場合の成形圧力と、得られた成形体の相対密度との関係を調べた結果を図 3 に示した。同図中の ■ は、後述する第 2 実施例の試料 N o. 23 の成形圧力を種々変更した場合の相対密度を示す。同様に、▲ は試料 N o. 26 に係る相対密度であり、◆ は試料 N o. H1 に係る相対密度である。

試料 N o. 26 (▲) は、界面活性剤を付与した N d F e B 系粗粉末および S m F e N 系微粉末と樹脂とを加熱混練したコンパウンドを使用してボンド磁石を成形した場合である。この場合、成形圧力が低い段階から相対密度が急増する。そして、成形圧力が 198 MP a (2 t o n / c m<sup>2</sup>) 程度で、ほぼその相対密度が飽和状態に到達する。このため、所望の特性をもつボンド磁石を成形する際、非常に低い成形圧力で行うことができる。すなわち、優れた低圧成形性を発現する。この成形圧力の低減は、単に生産性の向上のみならず、R 1 F e B 系異方性磁石粉末の割れ等をさらに抑制し、充填率の向上に起因する含有酸素量の低下

による耐候性（永久減磁率）の向上にも有効である。さらには、限界付近までの充填率の引上げと、高い流動性による配向性の向上により、 $(BH)_{max}$ で代表される磁気特性が非常に高いレベルまで向上し得る。

試料No. 23 (■) は、各磁性粉末と樹脂とを室温で混練したものを加熱磁場成形した場合である。この場合、成形圧力に対する相対密度の立上がりが鈍く、試料No. 26 (▲) の場合のような低圧成形性は得られない。従って、所望のボンド磁石を得るには相当の高圧成形をしなければならない。もっともこの場合でも、表5を觀れば明らかなように、耐候性（永久減磁率）は十分に優れたものとなっている。

試料No. H1 (◆) は、加熱混練も加熱磁場成形もしなかった場合である。つまり、室温で混練および加圧成形を行った場合である。この場合、成形圧力に対する相対密度の立上がりがさらに鈍く、低圧成形性は得られない。さらに、表5を觀れば明らかなように、耐候性（永久減磁率）および磁気特性もあまり優れたものではなかった。

試料No. 26 (▲) の場合のように、低圧成形したボンド磁石であっても、非常に優れた磁気特性および耐候性が得られるのは、その加熱磁場成形中に出現する強磁性流体層に依るところが大きいと考えられる。この強磁性流体層は、前述しように、樹脂中に $R_2Fe(N, B)$ 系微粉末が分散したものであって、 $R_1FeB$ 系粗粉末の周囲を圍繞しているものである。この強磁性流体層の機能は、主として流動性と均一分散性とに分けることができる。

流動性は、各磁石粉末の回転容易性および姿勢制御容易性の向上に寄与する。そして、異方性磁石粉末の充填率および配向性を高め、さらには、成形時の $R_1FeB$ 系粗粉末の割れ抑止に作用する。前述したように、充填率および配向性の向上は $(BH)_{max}$ および永久減磁率を向上させ、 $R_1FeB$ 系粗粉末の割れ抑止は永久減磁率を向上させる。

均一分散性は、ボンド磁石成形時の $R_2Fe(N, B)$ 系微粉末および樹脂の移動距離短縮化と $R_2Fe(N, B)$ 系微粉末の偏在抑止に寄与する。これらは共に $R_1FeB$ 系粗粉末の構成粒子間に形成される空隙を埋めて充填率を向上させ、ボンド磁石の $(BH)_{max}$ および永久減磁率を高める。また、 $R_2Fe$  (

N、B)系微粉末等の移動距離短縮化は、成形圧力を低減し低圧成形性を高めて、ボンド磁石の生産性向上に寄与する。また、 $R2Fe$  (N、B)系微粉末の偏在抑止は、この低圧成形性に伴う生産性向上に加えて、 $R1FeB$ 系粗粉末の割れ抑止にも有効でボンド磁石の永久減磁率向上に寄与する。なお、この偏在抑止により、磁石の表面磁束の均一性も保持されて、量産時、ボンド磁石の品質が安定し易い。

このようにボンド磁石の成形時に出現する強磁性流体層の機能を客観的に対比可能とするために、本明細書では、特定条件下でボンド磁石を成形したときの相対密度を使用する。

主として、配向性、充填率および割れ抑止性の観点から、 $(BH)_{max}$ および永久減磁率に影響を及ぼす前記流動性を指標する際には、成形温度 $150^{\circ}C$ 、磁場 $2.0MA/m$  ( $2.5T$ )、成形圧力 $882MPa$  (工業上、最終的な製品成形時に付与される圧力)の条件下で加熱磁場成形したときに得られるボンド磁石の相対密度を使用する。

本発明のように、十分な流動性が得られる場合の相対密度は、 $94\sim99\%$ という非常に高い値となる。相対密度が $94\%$ 未満では、流動性が不十分で、 $R1FeB$ 系粗粉末および $R2Fe$  (N、B)系微粉末の回転容易性や姿勢制御容易性も低い。このため、ボンド磁石の成形時における充填性、配向性および割れ抑止性も低下して、 $(BH)_{max}$ および永久減磁率に優れたボンド磁石が得られない。一方、相対密度の上限を $99\%$ 以下としたのは、それが量産レベルでの製造限界だからである。

ここでさらに十分な均一分散性を付与した場合 (例えば、各磁性粉末と樹脂との加熱混練を行った場合)の相対密度は、 $95\sim99\%$ という非常に高い値となる。これは、均一分散性の付与により、 $R2Fe$  (N、B)系微粉末および樹脂の移動距離短縮化と $R2Fe$  (N、B)系微粉末の偏在化防止によって、更に、流動性が増して充填率および割れ抑止効果が向上するからである。この結果、 $(BH)_{max}$ および永久減磁率の一層優れたボンド磁石が得られる。

次に、主として低圧成形性の観点から、生産性の向上に影響を及ぼす前記均一分散性を指標する際には、成形温度 $150^{\circ}C$ 、磁場 $2.0MA/m$  ( $2.5T$ )、

成形圧力 392 MPa の条件下で加熱磁場成形したときに得られるボンド磁石の相対密度を使用する。

ここでさらに十分な均一分散性を付与した場合（例えば、上記加熱混練を行った場合）の相対密度は、92～99%という高い値となる。相対密度が92%未満では、流動性が不十分で良好な低圧成形性が得られない。この相対密度の上限が99%である理由は前述した通りである。

## B. 実施例

### (a) 第1実施例

#### (試料の製造)

##### (1) R1FeB系粗粉末の製造

##### ① R1FeB系異方性磁石粉末の製造

本発明に係る実施例およびその比較例に使用される R1FeB系異方性磁石粉末として、表1および表2に示す組成をもつ試料（NdFeB系磁石粉末）を d-HDDR 処理により製造した。具体的には、先ず、表1および表2に示した組成に調製した合金インゴット（30kg程度）を溶解・鑄造して製造した。このインゴットにアルゴンガス雰囲気中で 1140～1150℃×40時間の均質化処理を施した（但し、試料 No. 5、6は除く）。さらに、このインゴットをジョークラッシャにより平均粒径が 10mm以下の粗粉碎物に粉碎した。この粗粉碎物に、次の条件の低温水素化工程、高温水素化工程、第1排気工程および第2排気工程とからなる d-HDDR 処理を施した。すなわち、室温、水素圧力 100 kPa の水素ガス雰囲気下で、各試料合金へ十分に水素を吸収させた（低温水素化工程）。次に、800℃で 30 kPa（水素圧力）の水素ガス雰囲気下で、480分間の熱処理を施した（高温水素化工程）。引き続き、800℃に保持したまま、水素圧力 0.1～20 kPa の水素ガス雰囲気下で、160分間の熱処理を施した（第1排気工程）。最後に、60分間、ロータリポンプおよび拡散ポンプで真空引きして、 $10^{-1}$  Pa 以下の真空雰囲気下で冷却した（第2排気工程）。こうして、1バッチ当たり、各 10kg 程度の NdFeB系磁石粉末をそれぞれ作製した。なお、平均粒径は、ふるい分級後の各級の重量を測定し、おもみ

つき平均により求めた。これは、本明細書中の他の平均粒径についても同様である。

## ②界面活性剤の被覆

こうして得られた各組成からなるNdFeB系磁石粉末に、界面活性剤の溶液を加えて、攪拌させながら真空乾燥させた（第1被覆工程）。界面活性剤の溶液は、シラン系カップリング剤（日本ユリカー株式会社製、NUCシリコーンA-187）をエタノールで2倍に希釈したものである。但し、試料No. 4については、界面活性剤の溶液として、チタネート系カップリング剤（味の素株式会社製、ブレンアクトKR41（B））をメチルエチルケトンで2倍に希釈したものを使用した。

こうして、界面活性剤で表面が被覆された粒子からなるR1FeB系粗粉末（NdFeB系粗粉末）が得られた。但し、表2中の試料No. C1については、界面活性剤の被覆を行わなかった。

## （2）R2Fe（N、B）系微粉末の製造

まず、R2Fe（N、B）系異方性磁石粉末として、表1中の試料No. 1～8および表2中の各比較試料には、市販のSmFeN系磁石粉末（住友金属鉱山株式会社製）を使用した。また、表1中の試料No. 9～12には、同じく市販のSmFeN系磁石粉末（日亜化学工業株式会社製）を使用した。いずれの試料の場合にも、前述したものと同様の界面活性剤の溶液を加えて、攪拌させながら真空乾燥させた（第2被覆工程）。こうして、界面活性剤で表面が被覆された粒子からなる各種のR2Fe（N、B）系微粉末（SmFeN系微粉末）が得られた。但し、表2中の試料No. C2については、この界面活性剤の被覆を行わなかった。

なお、界面活性剤の被覆方法は、上述のNdFeB系粗粉末やSmFeN系微粉末について行った方法には限られない。例えば、R1FeB系異方性磁石粉末とR2Fe（N、B）系異方性磁石粉末とをヘンシェルミキサー等で混合した後、界面活性剤の溶液を加えて攪拌させながら真空乾燥するという方法をとっても良い。

## （3）複合希土類異方性ボンド磁石用コンパウンドの製造



上記NdFeB系粗粉末とSmFeN系微粉末とを表1および表2に示した配合比（mass%）で、ヘンシェエルミキサーによりそれぞれ混合した。その混合物に表1および表2に示した割合でエポキシ樹脂を加えて（混合工程）、バンバリーミキサーにより、110℃で加熱混練を行ってコンパウンドを得た（加熱混練工程）。この混練には、上記バンバリーミキサーの他、ニーダー等の混練機を使用しても良い。

この加熱混練工程を行う温度は、そのエポキシ樹脂の軟化点以上であれば良く、例えば、90～130℃の範囲で行える。エポキシ樹脂の場合、90℃未満では熔融状態とならず、SmFeN系微粉末を樹脂中に均一分散させることができない。また、この加熱混練温度がエポキシ樹脂の硬化点以上であっても、樹脂が磁石粉末の周りをコーティングし、均一に分散はし得る。但し、この場合、エポキシ樹脂の硬化が進行するため、その後に磁場配向させることができず、成形後の磁気特性が大幅に低下し得る。なお、ここで均一に分散とは、SmFeN系微粉末とNdFeB系粗粉末との間にエポキシ樹脂が必ず存在している状態をいう。

今回使用した樹脂の軟化点は、90℃で、硬化温度（硬化点）は150℃である。ここで、硬化温度は、その温度で30分間加熱することで、樹脂の95%が硬化反応を終了する温度とする。

#### （4）複合希土類異方性ボンド磁石の製造

得られた各種コンパウンドを用いて、磁気測定用ボンド磁石を製造した。このときの成形条件は、成形温度150℃、2.0MA/mの磁場中で（加熱配向工程）、成形圧力882MPa（9ton/cm<sup>2</sup>）の条件の下で加熱加圧成形した（成形工程）。

また、本発明の低圧成形性を確認するために、成形温度150℃、2.0MA/mの磁場中で（加熱配向工程）、成形圧力392MPa（4ton/cm<sup>2</sup>）の条件の下でも加熱加圧成形した（成形工程）。これらにより、いずれも7x7x7mmの立方体状の成形体を得た。

これらの成形体に、空芯コイルを用いて励磁電流10000Aを加えることにより、4.0Tの磁場中で着磁を行い（着磁工程）、複合希土類異方性ボンド磁

石とした。なお、成形工程には、圧縮成形に限らず、射出成形、押し出し成形等の公知の成形方法を利用しても良い。

(試料の測定)

(1) 表1および表2に示す各試料からなる磁気測定用ボンド磁石について、磁気特性、永久減磁率および相対密度をそれぞれ測定した。具体的には次の通りである。

得られた各試料のボンド磁石の最大エネルギー積をBHトレーサー（理研電子販売株式会社製、BHU-25）で測定して求めた。永久減磁率は、成形されたボンド磁石の初期磁束と、100℃の大気雰囲気中に1000時間保持した後に再着磁して得られた磁束との差から、その減少分の初期磁束に対する割合を求めたものである。この磁束の測定には、電子磁気株式会社製、MODEL FM-BIDSCを用いた。

相対密度は、前述した方法で求めた。すなわち、加圧成形後の成形体の寸法をマイクロメータで測定してその体積を算出し、電子天秤でその重量を測定することで、その成形体の密度を求めた。これを各試料の磁性粉末および樹脂の配合比から求まる理論密度で除して相対密度を求めた。

こうして得られた結果を表3および表4に示す。

(2) 表1の試料No. 1からなるボンド磁石について、SEM観察した写真を図4～6に示す。この写真は、島津製作所株式会社製、EPMA-1600を用いて撮影したものである。

図4は、2次電子像を示す。図5は、Nd元素のEPMA像を示す。この図5中では、青→黄→赤の順でNd元素の濃度が濃くなっていることが示されており、大径粒子にNdが濃化していることから、その粒子がNdFeB系粉末粒子であることが解る。

図6は、Sm元素のEPMA像を示す。この図6中では、青→黄→赤の順でSm元素の濃度が濃くなっていることが示されている。この図6から、全ての径粒子（NdFeB系粉末粒子）の周囲全面が、SmFeN系粉末粒子で覆いつくされていることと、NdFeB系粉末からなる大径粒子間に形成された隙間にSmFeN系粉末の小径粒子が均一にかつ密に分散していることが解る。

## (評価)

表 1～4 から次のことが解る。

## (1) 実施例について

試料N o. 1～12のいずれの実施例も、本発明でいう平均粒径、配合比を備えたものである。いずれの試料からなるボンド磁石も、 $(BH)_{max}$ が $144 \text{ kJ/m}^3$ 以上の高い磁気特性を示している。また、その経年劣化の指標となる永久減磁率は、全ての試料で6.5%以下という優れた特性を示した。特に、 $100^\circ\text{C}$ 環境下での永久減磁率は、全ての試料で、5%以下という優れた特性を示した。また、ボンド磁石の加熱成形時におけるコンパウンドの流動性を指標する相対密度は、いずれも92%以上という高密度である。特に、試料N o. 1～12の場合、成形圧力の相違による相対密度の変化が非常に小さい。つまり、低圧で成形した場合でも、十分に大きな相対密度が得られること、つまり、本発明の低圧成形性が確認された。

試料N o. 1～3、7～10、12は、磁気特性および耐候性の両立を重視したものである。これらの複合希土類異方性ボンド磁石は、 $(BH)_{max}$ が $168 \text{ kJ/m}^3$ 以上という非常に優れた特性を示す。さらに、そのボンド磁石は、その優れた磁気特性と共に、従来の複合ボンド磁石では到達し得なかった永久減磁率 $-5.0\%$  ( $100^\circ\text{C}$ ) という非常に優れた耐候性をも発揮している。

上記試料N o. 1～3のボンド磁石等をベースに、さらに、高温雰囲気での使用に適した耐候性を高めた複合希土類異方性ボンド磁石を試料N o. 4に示した。これは、試料N o. 1～3のボンド磁石に比べて $(BH)_{max}$ が $164 \text{ kJ/m}^3$ と僅かに低いものの、永久減磁率は $-4\%$ 以下（具体的には $-3.3\%$ ）という優れた耐候性を示している。

また、試料N o. 1～3のボンド磁石等をベースに、一層の耐候性向上と製造コスト低減とを図った複合希土類異方性ボンド磁石を試料N o. 5、6に示した。これらのボンド磁石は、B含有量を高くすることで、均質化熱処理を省略し、製造コストの低減を図ったものである。また、酸素ゲッタとして機能するLaを含有させることで、永久減磁率をさらに高めたものである。これらのボンド磁石は、試料N o. 1～3のボンド磁石等に比べて $(BH)_{max}$ が $145 \text{ kJ/m}^3$

<sup>3</sup>、 $153 \text{ kJ/m}^3$ と若干低くなっているものの、永久減磁率はいずれも $-3.2\%$ で非常に耐候性に優れたものとなっている。

さらに、試料No. 11のボンド磁石は、 $\text{R1FeB}$ 系粗粉末である $\text{NdFeB}$ 系磁石粉末の配合量を低減した低コストタイプのものである。このボンド磁石では、 $(BH)_{\text{max}}$ が $144 \text{ kJ/m}^3$ と試料No. 1～3のボンド磁石等よりも若干低くなっているものの、永久減磁率は $-4.5\%$ であり優れた耐候性を示していることに変わりない。

## (2) 比較例について

①試料No. C1は、試料No. 1の $\text{NdFeB}$ 系磁石粉末に界面活性剤の被覆を施さなかった場合である。試料No. C2は、試料No. 1の $\text{SmFeN}$ 系磁石粉末に界面活性剤の被覆を施さなかった場合である。いずれの場合も、低圧成形( $392 \text{ MPa}$ )した際の相対密度が低くなっている。これは、ボンド磁石の加熱成形時の流動性が低かったためと思われる。具体的には、試料No. C1の場合、 $\text{NdFeB}$ 系磁石粉末の表面に界面活性剤の被覆がないために、ボンド磁石の加熱成形中において、 $\text{NdFeB}$ 系磁石粉末と強磁性流体層との流動性が低かったためと思われる。このため、通常の工業レベルでの成形圧力である $882 \text{ MPa}$ で成形した時の永久減磁率は劣っている。試料No. C2の場合、 $\text{SmFeN}$ 系磁石粉末が樹脂中に十分に分散した強磁性流体層がそもそも形成されず、流動性が低かったためと思われる。これに伴い、同様に、通常の工業レベルでの成形圧力である $882 \text{ MPa}$ で成形した時の永久減磁率は劣っている。

②試料No. D1は、 $\text{NdFeB}$ 系磁石粉末の平均粒径が小さ過ぎた場合である。試料No. D2は、試料No. 4に対して平均粒径が大き過ぎた場合である。いずれの場合も、 $(BH)_{\text{max}}$ が大きく低下している。従って、磁気特性の向上を図る上で、 $\text{NdFeB}$ 系磁石粉末の平均粒径が本発明の範囲内であることが重要である。

③試料No. E1は、試料No. 1に対して $\text{NdFeB}$ 系粗粉末の配合量が少なかった場合である。試料No. E2は、その配合量が多すぎた場合である。 $\text{NdFeB}$ 系粗粉末の配合量が少ないと、その分磁気特性が低下している。逆に、その配合量が多くなると、相対的に $\text{SmFeN}$ 系微粉末の配合量が少なくなり、N

d F e B系粗粉末の全表面に S m F e N系微粉末が均一に分散できなくなる。その結果、ボンド磁石の加熱成形時の相対密度（流動性）が低下して、その分、永久減磁率も劣化している。

④試料N o. F 1は、試料N o. 4に対して S m F e N系微粉末の配合量が少なかった場合である。試料N o. F 2は、試料N o. 4に対して配合量が多すぎた場合である。S m F e N系微粉末が少ない場合は、試料N o. E 2と同様に、S m F e N系微粉末がN d F e B系粗粉末の全表面に均一に分散されなくなる。その結果、ボンド磁石の加熱成形時の相対密度（流動性）が低下して、その分、その永久減磁率および磁気特性が劣化している。S m F e N系微粉末が多い場合は、試料N o. E 1と同様、相対的にN d F e B系粗粉末が少なくなり、磁気特性が劣化している。

⑤試料N o. G 1は、エポキシ樹脂の配合量が少なかった場合である。試料N o. G 2は、その配合量が多すぎた場合である。樹脂の配合量が少ないと、ボンド磁石を加熱成形際にできる強磁性流体層の形成が不十分となり、N d F e B系粗粉末の流動性が失われて、永久減磁率が低下する。樹脂の配合量が多すぎると、相対的にN d F e B系粗粉末等の配合量が少なくなるため、ボンド磁石の磁気特性が低下する傾向となる。

以上のことから、磁気特性に優れ、経年劣化の少ないボンド磁石を得るためには、N d F e B系粗粉末等のR 1 F e B系粗粉末、S m F e N系微粉末等のR 2 F e (N、B)系微粉末および樹脂が、本発明でいう平均粒径や配合比を満たさなければならないことが確認された。

#### (b) 第2実施例

##### (試料の製造および測定)

ボンド磁石の成形に使用するコンパウンドの製造条件（混練温度）と、そのコンパウンドを用いてボンド磁石を成形する際の成形条件（成形温度および成形圧力）とを種々変更して、磁気特性、相対密度、永久減磁率および均一分散性について調べた結果を表5に示す。ここで使用したN d F e B系粗粉末、S m F e N系微粉末および樹脂の種類と配合量は、第1実施例の試料N o. 1と同様である。また、各ボンド磁石の製造条件も第1実施例の場合と同様である。また、各試

料からなるボンド磁石の測定も、第1実施例の場合と同様に行った。

(評価)

表5から次のことが解る。

①試料No. 21～24は、各磁性粉末と樹脂とを室温で混練して得たコンパウンドを使用したものである。この場合、各磁性粉末と樹脂とは物理的に混合するのみであり、コンパウンド中における樹脂分散性は低い。このため、相対密度が低く、低圧成形は困難である。

もっとも、加熱混練を行わない場合であっても、軟化点(90℃)以上の加熱成形を行うと、NdFeB系粗粉末とSmFeN系微粉末は界面活性剤で被覆されているため、その加熱成形中にできた樹脂の熔融層からなる流体層中に、SmFeN系微粉末が強くなじみ、結果的に本発明でいう強磁性流体層が形成されるに至っていたと考えられる。この強磁性流体層に出現により、ボンド磁石の成形中に高い流動性が付与される。そして、磁石粉末の高充填性、高配向性、NdFeB系粗粉末のマイクロクラックの抑止性(割れ抑止性)等が発現した結果、磁気特性および耐候性に優れた複合希土類異方性ボンド磁石が得られたと思われる。この場合、成形圧力を882MPaや980MPaまで高めることで、相対密度も十分に高まり、磁気特性および耐候性に優れたボンド磁石が得られる。また、加熱磁場成形中の温度を硬化点(150℃)以上とすることで、上記強磁性流体層による流動性が早期に得られる。

②試料No. 25、26は、各磁性粉末と樹脂とを軟化点以上に加熱して混練して得たコンパウンドを使用したものである。この場合、コンパウンド中におけるSmFeN系微粉末の均一分散性が良好となっている。このため、低圧成形した際にも十分な相対密度および磁気特性が得られ、ボンド磁石の量産に好適な低圧成形性に優れることが解る。そして、強磁性流体層による流動性および均一分散性が高いために、同一成形圧での充填率もより高くなっている。その結果、磁気特性の向上と共に酸素の排除に伴う耐候性の向上が得られる。

また、加熱磁場成形中の温度を硬化点(150℃)以上とすることで、その成形中の流動性が増し、磁気特性や永久減磁率の向上、さらには、タクト短縮による量産性の向上が望める。

③試料N o. H 1 の場合、各磁性粉末と樹脂とを室温混練すると共に室温磁場成形をしている。このため、ボンド磁石の成形時における樹脂中の磁石粉末の流動性や溶融した樹脂中での均一分散性および低圧成形性が悪く、各成形圧力での相対密度も一層低いものとなっている。この場合、高圧成形しても、相対密度も磁気特性も低いボンド磁石しか得られていない。

④試料N o. H 2 は、各磁性粉末と樹脂とを熱硬化性樹脂の硬化点以上に加熱して混練し、さらに、その硬化点以上で加熱磁場成形したものである。硬化点以上で加熱混練した場合、各磁性粉末の表面を樹脂がコーティングしてコンパウンド中における均一分散性は良好である。しかし、この段階から熱硬化性樹脂の硬化が進行する。このため、その後の加熱磁場成形中で樹脂が軟化せず、ボンド磁石の成形時における樹脂中での磁石粉末の流動性が劣り、十分な磁場配向をさせることができないので、ボンド磁石の磁気特性は大きく低下したものとなる。

表1

表1

NdFeB系粗粉末												SmFeN系微粉末				エポキシ 樹脂の 配合比 (%)		
試料 No.	組成 (at%)											界面 活性剤	平均粒径 ( $\mu$ m)	配合比 (%)	界面 活性剤	平均粒径 ( $\mu$ m)	配合比 (%)	
	Nd	Dy	B	Fe	Ga	Nb	Zr	Co	La	Pr								
1	12.5	-	6.4	Bal.	0.3	0.2	-	-	-	-	有	106	78	有	3	20	2	
2	12.5	0.5	6.4	Bal.	0.3	0.2	-	-	-	-	有	150	76	有	3	22	2	
3	12.5	-	6.4	Bal.	0.3	0.2	-	3.0	-	-	有	106	75	有	3	23	2	
4	13.5	0.5	6.4	Bal.	0.3	0.2	-	-	-	-	有	75	77	有	3	21	2	
5	12.3	-	12.1	Bal.	0.3	0.2	-	3.0	0.02	-	有	80	80	有	2	18	2	
6	12.5	0.7	12.0	Bal.	0.3	0.2	-	5.0	0.3	-	有	122	80	有	2	18	2	
7	12.8	-	6.4	Bal.	0.3	0.2	-	-	0.5	-	有	106	75	有	3	23	2	
8	12.3	-	6.3	Bal.	0.3	0.2	-	6.0	-	-	有	68	75	有	3	22.5	1.5	
9	12.6	-	6.5	Bal.	0.3	-	0.1	17.4	-	-	有	125	83	有	3	15.5	1.5	
10	12.8	-	6.0	Bal.	0.5	-	0.1	15.0	-	-	有	130	72	有	2	25.5	2.5	
11	12.5	-	6.2	Bal.	-	-	-	-	-	-	有	90	62.5	有	2	35	2.5	
12	12.0	-	6.2	Bal.	0.3	0.2	-	-	-	0.5	有	88	63	有	2	35	2	

実施例

実施例



表2

試料 No.	NdFeB系粗粉末											SmFeN系微粉末				エポキシ 樹脂の 配合比 (%)	
	組成 (at%)											界面 活性剤	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	配合比 (%)			
	Nd	Dy	B	Fe	Ga	Nb	Zr	Co	La	Pr							
比較例																	
C1	12.5	—	6.4	Bal.	0.3	0.2	—	—	—	—	無	106	78	有	3	20	2
C2	12.5	—	6.4	Bal.	0.3	0.2	—	—	—	—	有	106	78	無	3	20	2
D1	13.5	0.5	6.4	Bal.	0.3	0.2	—	—	—	—	有	45	78	有	3	20	2
D2	13.5	0.5	6.4	Bal.	0.3	0.2	—	—	—	—	有	425	78	有	3	20	2
E1	12.5	—	6.4	Bal.	0.3	0.2	—	—	—	—	有	106	45	有	3	53	2
E2	12.5	—	6.4	Bal.	0.3	0.2	—	—	—	—	有	106	88	有	3	10	2
F1	13.5	0.5	6.4	Bal.	0.3	0.2	—	—	—	—	有	106	86	有	3	12	2
F2	13.5	0.5	6.4	Bal.	0.3	0.2	—	—	—	—	有	106	53	有	3	45	2
G1	12.5	—	6.4	Bal.	0.3	0.2	—	—	—	—	有	106	79.5	有	3	20	0.5
G2	12.5	—	6.4	Bal.	0.3	0.2	—	—	—	—	有	106	73	有	3	15	12

比較例

表3

試料 No.	最大 エネルギー積 (BH) <sup>max</sup> (kJ/m <sup>3</sup> )	相対密度 (%)		永久減磁率 (%)		NdFeB系粗粉末 の全表面における SmFeN系微粉末 の均一分散性
		成形圧力 392MPa	成形圧力 882MPa	雰囲気温度 100℃	雰囲気温度 120℃	
1	184	95	97.5	-4.0	-6.1	有
2	171	96	97.5	-3.9	-5.5	有
3	201	94	95	-4.8	-5.1	有
4	164	95	96	-3.3	-5.0	有
5	145	95	97	-3.4	-4.9	有
6	153	96	97	-3.2	-4.8	有
7	184	95	97.5	-3.2	-4.8	有
8	206	96	97.5	-3.4	-5.2	有
9	168	95	97	-3.4	-5.4	有
10	169	94	97	-3.5	-5.6	有
11	144	94	96	-4.5	-6.5	有
12	185	93	96	-4.3	-6.2	有

実施例

表4

試料 No.	最大 エネルギー (BH)max (kJ/m <sup>3</sup> )	相対密度 (%)		永久減磁率 (%) 露置気温度 100℃ 成形圧力 882MPa	NdFeB系粗粉末 の全表面における SmFeN系微粉末の 均一分散性	比較の観点
		成形圧力 392MPa	成形圧力 882MPa			
C1	180	87	94	-6.1	無 (全面でない)	NdFeB系磁粉 界面活性剤無し
C2	182	87	94	-7.0	無 (均一でない)	SmFeN系磁粉 界面活性剤無し
D1	127	94	95	-4.0	有	NdFeB系磁粉平均粒径 下限外れ
D2	135	95	96	-3.5	有	NdFeB系磁粉平均粒径 上限外れ
E1	160	94	95	-4.5	有	NdFeB系磁粉配合比 下限外れ
E2	175	90	93	-6.0	無 (全面でない)	NdFeB系磁粉配合比 上限外れ
F1	151	89	92	-6.2	無 (全面でない)	SmFeN系磁粉配合比 下限外れ
F2	135	93	95	-5.0	有	SmFeN系磁粉配合比 上限外れ
G1	180	92	93	-7.0	有	樹脂配合比 下限外れ
G2	130	94	96	-3.0	有	樹脂配合比 上限外れ

比較例

表5

試料 No.	加熱混練 温度 (°C)	磁場中成形条件		最大 エネルギー積 (BH)max (kJ/m <sup>3</sup> )	相対密度 (%)	永久減磁率 (%) 雰囲気温度 100°C	均一 分散性	成形圧力:392MPa のときの相対密度 (%)
		温度 (°C)	成形圧力 (MPa)					
21	室温	120	882	164.0	94.0	4.1	×	87.0
22	↑	↑	980	173.0	96.0	4.4	×	
23	↑	150	882	165.0	94.4	4.1	×	87.0
24	↑	↑	980	174.3	96.0	4.0	×	
25	120	120	882	184.0	97.0	3.7	○	95.0
26	↑	150	↑	184.0	97.5	3.7	○	95.0
実施例								
H1	室温	室温	882	137.2	85.0	7.1	×	75.0
H2	150	150	↑	133.5	93.0	4.2	○	75.0
比較例								

## 請求の範囲

1. イットリウム (Y) を含む希土類元素 (以下、「R1」と称する。) と鉄 (Fe) とホウ素 (B) とを主成分とする R1FeB 系合金に水素化処理を施して得られた平均粒径が  $50 \sim 400 \mu\text{m}$  である R1FeB 系異方性磁石粉末と該 R1FeB 系異方性磁石粉末の構成粒子の表面を被覆する第1界面活性剤とからなる R1FeB 系粗粉末が  $50 \sim 84$  質量% (mass%) と、

Y を含む希土類元素 (以下、「R2」と称する。) と Fe と窒素 (N) または B とを主成分とする平均粒径が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  である R2Fe (N、B) 系異方性磁石粉末と該 R2Fe (N、B) 系異方性磁石粉末の構成粒子の表面を被覆する第2界面活性剤とからなる R2Fe (N、B) 系微粉末が  $15 \sim 40$  mass% と、

バインダである樹脂が  $1 \sim 10$  mass% とからなり、

最大エネルギー積 (BH) max が  $167 \sim 223 \text{ kJ/m}^3$  であり、

$100^\circ\text{C}$  で  $1000$  時間経過後に再着磁して得られる磁束の減少割合を示す永久減磁率が  $6\%$  以下であることを特徴とする複合希土類異方性ボンド磁石。

2. 前記 R1FeB 系異方性磁石粉末または前記 R2Fe (N、B) 系異方性磁石粉末の少なくとも一方は、全体を  $100 \text{ at}\%$  としたときに、ジスプロシウム (Dy)、テルビウム (Tb)、ネオジム (Nd) またはプラセオジム (Pr) の少なくとも一種以上の希土類元素 (以下、「R3」という。) を  $0.05 \sim 5 \text{ at}\%$  含有する請求の範囲第1項に記載の複合希土類異方性ボンド磁石。

3. 前記 R1FeB 系異方性磁石粉末または前記 R2Fe (N、B) 系異方性磁石粉末の少なくとも一方は、全体を  $100 \text{ at}\%$  としたときにランタン (La) を  $0.01 \sim 1 \text{ at}\%$  含有する請求の範囲第1項に記載の複合希土類異方性ボンド磁石。

4. R1 と Fe と B とを主成分とする R1FeB 系合金に水素化処理を施して

得られた平均粒径が $50 \sim 400 \mu\text{m}$ であるR1FeB系異方性磁石粉末の構成粒子の表面を第1界面活性剤で被覆してなるR1FeB系粗粉末が $50 \sim 84 \text{mass}\%$ と、R2とFeとNまたはBとを主成分とする平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であるR2Fe(N、B)系異方性磁石粉末の構成粒子の表面を第2界面活性剤で被覆してなるR2Fe(N、B)系微粉末が $15 \sim 40 \text{mass}\%$ と、バインダである樹脂が $1 \sim 10 \text{mass}\%$ とからなる混合物を、該樹脂の軟化点以上の温度に加熱すると共に該樹脂を軟化状態または熔融状態としつつ配向磁場を印加して該R1FeB系粗粉末および該R2Fe(N、B)系微粉末をを配向させる加熱配向工程と、

該加熱配向工程後の混合物を加熱加圧成形する成形工程とからなり、

該R1FeB系粗粉末の構成粒子間に該R2Fe(N、B)系微粉末および該樹脂が均一に充填されてなる複合希土類異方性ボンド磁石が得られることを特徴とする複合希土類異方性ボンド磁石の製造方法。

5. 前記混合物は、前記R1FeB系粗粉末の構成粒子の表面が、前記樹脂中に前記R2Fe(N、B)系微粉末が均一分散した被覆層で被覆されたコンパウンドからなる請求の範囲第4項に記載の複合希土類異方性ボンド磁石の製造方法。

6. 前記コンパウンドは、前記R1FeB系粗粉末と前記R2Fe(N、B)系微粉末と前記樹脂とを該樹脂の軟化点以上の温度で加熱混練する加熱混練工程を経て得られる請求の範囲第5項に記載の複合希土類異方性ボンド磁石用コンパウンドの製造方法。

7. 前記混合物は、前記コンパウンドを成形型のキャビティへ充填し加圧成形した予備成形体からなる請求の範囲第5項に記載の複合希土類異方性ボンド磁石の製造方法。

8. 前記樹脂は、熱硬化性樹脂であり、

前記加熱配向工程は、該熱硬化性樹脂の硬化点以上の温度で加熱してなされる請求の範囲第4項に記載の複合希土類異方性ボンド磁石の製造方法。

9. R1とFeとBとを主成分とするR1FeB系合金に水素化処理を施して得られた平均粒径が $50 \sim 400 \mu\text{m}$ であるR1FeB系異方性磁石粉末と該R1FeB系異方性磁石粉末の構成粒子の表面を被覆する第1界面活性剤とからなるR1FeB系粗粉末が $50 \sim 84$ 質量% (mass%) と、

R2とFeとNまたはBとを主成分とする平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であるR2Fe(N、B)系異方性磁石粉末と該R2Fe(N、B)系異方性磁石粉末の構成粒子の表面を被覆する第2界面活性剤とからなるR2Fe(N、B)系微粉末が $15 \sim 40$ mass%と、

バインダである樹脂が $1 \sim 10$ mass%とからなり、

前記R1FeB系粗粉末の構成粒子の表面が、前記樹脂中に前記R2Fe(N、B)系微粉末が均一分散した被覆層で被覆されていることを特徴とする複合希土類異方性ボンド磁石用コンパウンド。

10. 成形温度 $150^\circ\text{C}$ 、磁場 $2.0 \text{ MA/m}$ 、成形圧力 $392 \text{ MPa}$ の条件下で加熱磁場成形した際に得られるボンド磁石の相対密度が $92 \sim 99\%$ となる請求の範囲第9項に記載の複合希土類異方性ボンド磁石用コンパウンド。

11. 前記R1FeB系異方性磁石粉末または前記R2Fe(N、B)系異方性磁石粉末の少なくとも一方は、全体を $100 \text{ at}\%$ としたときに、Dy、Tb、NdまたはPrの少なくとも一種以上の希土類元素(R3)を $0.05 \sim 5 \text{ at}\%$ 含有する請求の範囲第9項に記載の複合希土類異方性ボンド磁石用コンパウンド。

12. 前記R1FeB系異方性磁石粉末または前記R2Fe(N、B)系異方性磁石粉末の少なくとも一方は、それぞれの全体を $100 \text{ at}\%$ としたときにLaを $0.01 \sim 1 \text{ at}\%$ 含有する請求の範囲第9項に記載の複合希土類異方性ボ

ンド磁石用コンパウンド。

13. R1とFeとBとを主成分とするR1FeB系合金に水素化処理を施して得られた平均粒径が50～400 $\mu$ mであるR1FeB系異方性磁石粉末の構成粒子の表面を第1界面活性剤で被覆してなるR1FeB系粗粉末を50～84mass%と、R2とFeとNまたはBとを主成分とする平均粒径が1～10 $\mu$ mであるR2Fe(N、B)系異方性磁石粉末の構成粒子の表面を第2界面活性剤で被覆してなるR2Fe(N、B)系微粉末を15～40mass%と、バインダである樹脂を1～10mass%とを混合する混合工程と、

該混合工程後に得られた混合物を該樹脂の軟化点以上の温度で加熱混練する加熱混練工程とからなり、

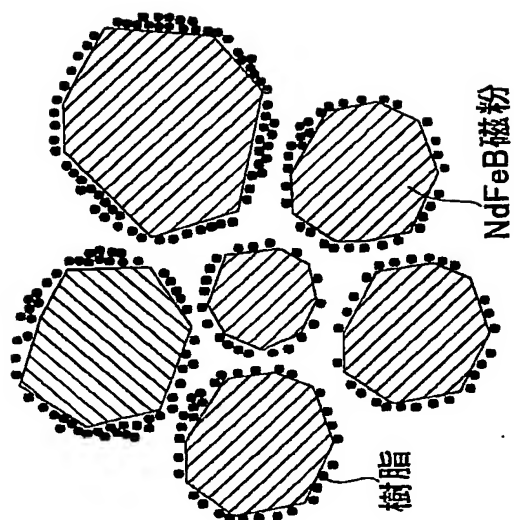
前記R1FeB系粗粉末の構成粒子の表面が、前記樹脂中に前記R2Fe(N、B)系微粉末が均一分散した被覆層で被覆されたコンパウンドが得られることを特徴とする複合希土類異方性ボンド磁石用コンパウンドの製造方法。

14. 請求の範囲第4～8項のいずれかに記載した複合希土類異方性ボンド磁石の製造方法によって得られることを特徴とする複合希土類異方性ボンド磁石。

15. 請求の範囲第13項に記載した複合希土類異方性ボンド磁石用コンパウンドの製造方法によって得られることを特徴とする複合希土類異方性ボンド磁石用コンパウンド。

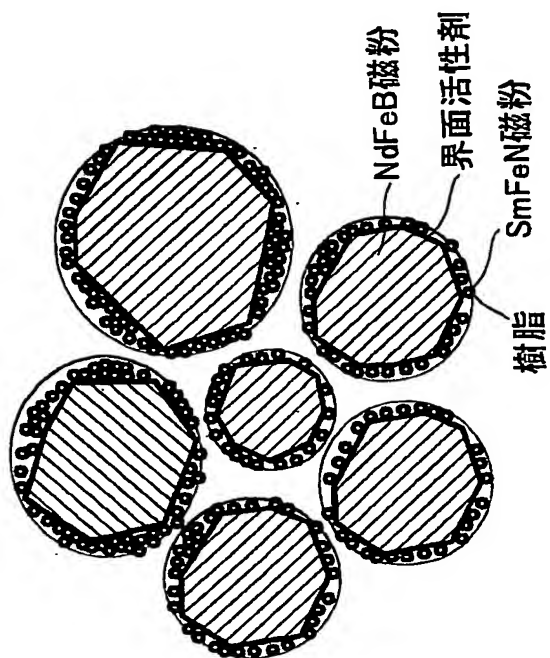


図1B



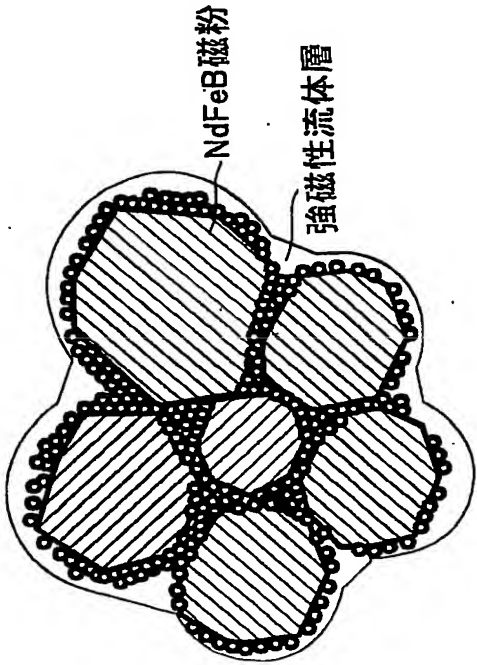
従来のコンパウンド

図1A



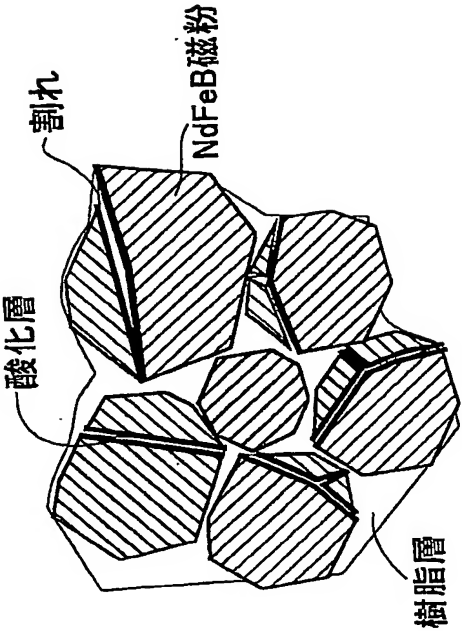
本発明のコンパウンド

図2A



本発明のボンド磁石

図2B



従来のボンド磁石

図3

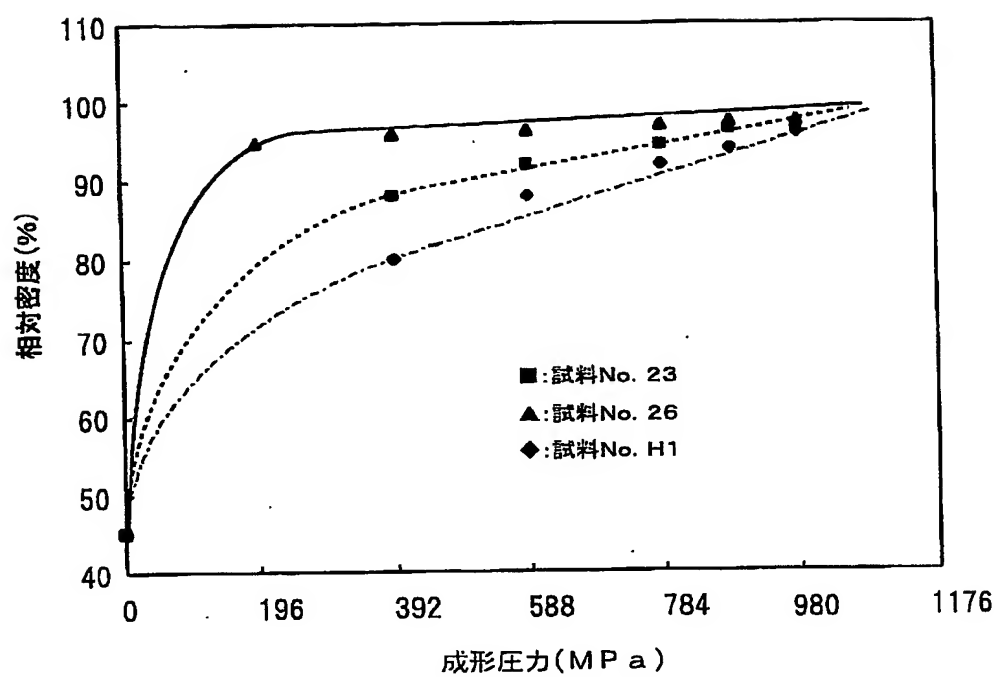


図4



図5

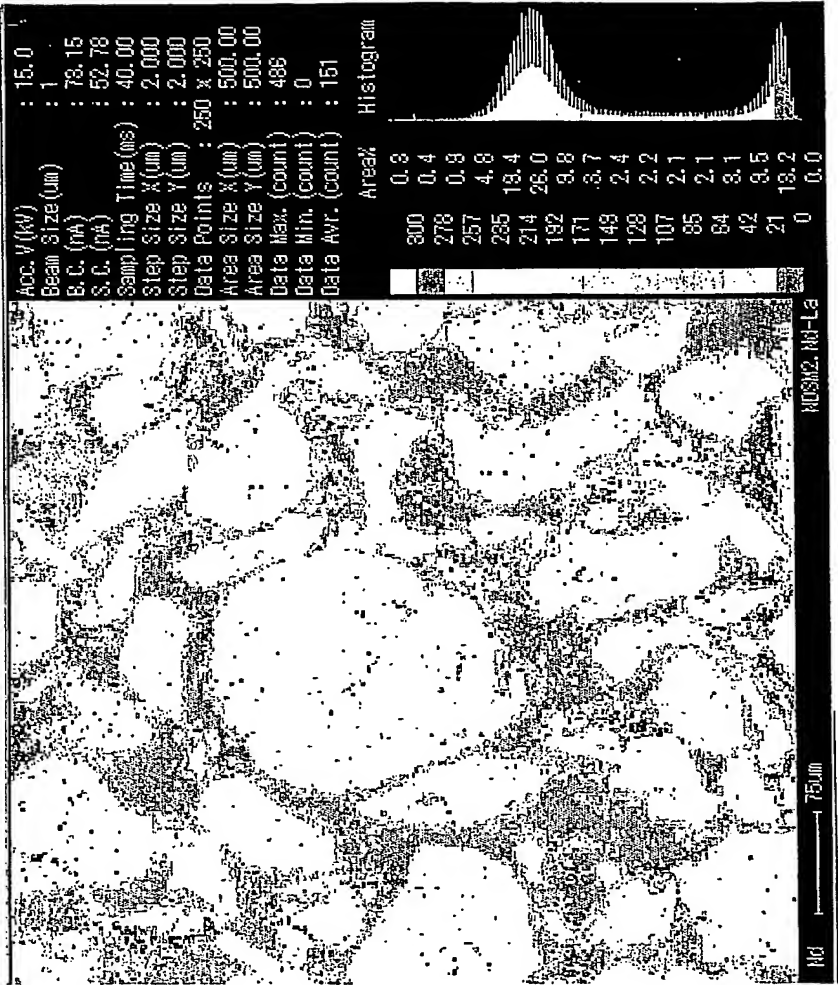
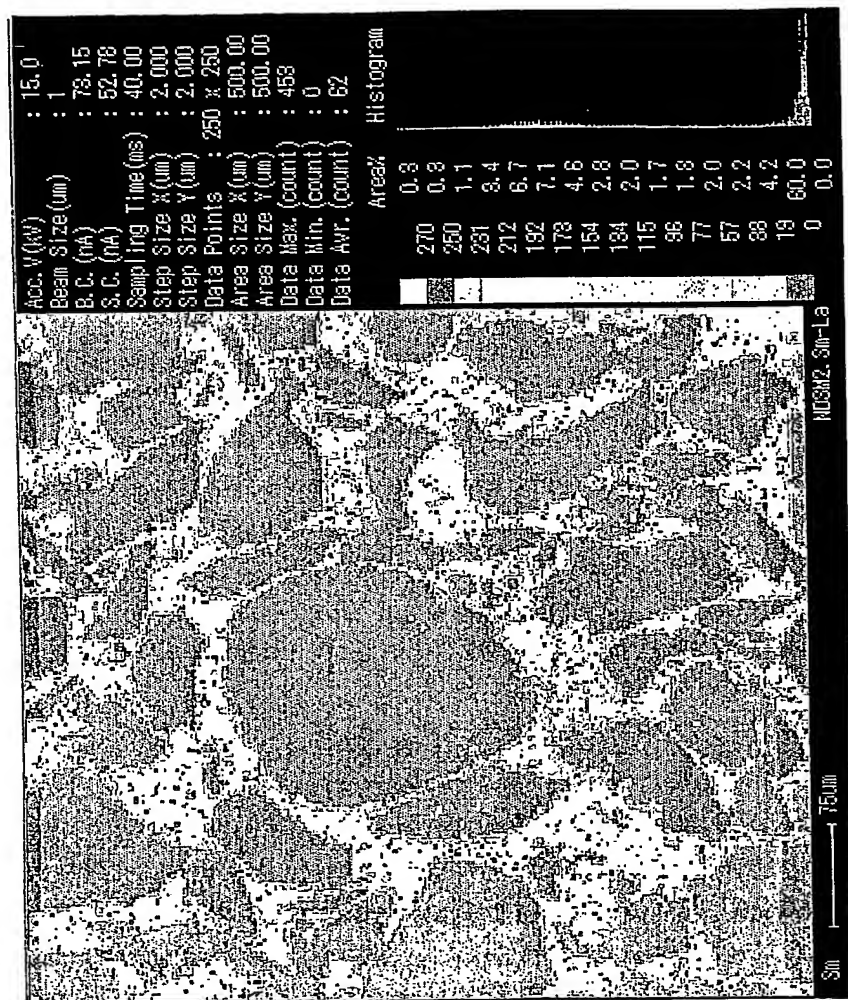


図6



6/6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04532

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01F1/08, 1/04, 41/02, C22C38/00, B22F1/00, 1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01F1/08, 1/04, 41/02, C22C38/00, B22F1/00, 1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-132107 A (Citizen Watch Co., Ltd.), 13 May, 1994 (13.05.94), Full text (Family: none)	1-15
Y	JP 2000-3809 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 07 January, 2000 (07.01.00), Full text (Family: none)	1-15
Y	JP 2002-93610 A (Aichi Steel Works Ltd.), 29 March, 2002 (29.03.02), Full text & EP 1191553 A & CN 1345073 A & US 2002/59965 A1	2,11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
07 July, 2003 (07.07.03)

Date of mailing of the international search report  
22 July, 2003 (22.07.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/04532

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-135509 A (Hitachi Metals, Ltd.), 18 May, 2001 (18.05.01), Full text & WO 01/039216 A1 & CN 1337049 T	3,12
Y	JP 2001-313205 A (Hitachi Metals, Ltd.), 09 November, 2001 (09.11.01), Full text & WO 01/039216 A1 & CN 1337049 T	3,12
A	JP 6-61023 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 04 March, 1994 (04.03.94), Full text (Family: none)	1-15
A	JP 2-243702 A (The Japan Steel Works, Ltd.), 27 September, 1990 (27.09.90), Full text (Family: none)	2,11
A	JP 3-236202 A (TDK Corp.), 22 October, 1991 (22.10.91), Full text & US 5181973 A1	2,11
E,A	JP 2002-190404 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 05 July, 2002 (05.07.02), Full text (Family: none)	3,12



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01F 1/08, 1/04, 41/02, C22C 38/00,  
B22F 1/00, 1/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01F 1/08, 1/04, 41/02, C22C 38/00,  
B22F 1/00, 1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-132107 A (シチズン時計株式会社) 1994.05.13, 全文 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2000-3809 A (住友金属鉱山株式会社) 2000.01.07, 全文 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2002-93610 A (愛知製鋼株式会社) 2002.03.29, 全文 & EP 1191553 A & CN 1345073 A & US 2002/59965 A1	2, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.07.03

国際調査報告の発送日

22.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 正文

5R

8835

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-135509 A (日立金属株式会社) 2001. 05. 18, 全文 & WO 01/039216 A 1 & CN 1337049 T	3, 12
Y	JP 2001-313205 A (日立金属株式会社) 2001. 11. 09, 全文 & WO 01/039216 A 1 & CN 1337049 T	3, 12
A	JP 6-61023 A (旭化成工業株式会社) 1994. 03. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2-243702 A (株式会社日本製鋼所) 1990. 09. 27, 全文 (ファミリーなし)	2, 11
A	JP 3-236202 A (ティーディーケイ株式会社) 1991. 10. 22, 全文 & US 5181973 A1	2, 11
EA	JP 2002-190404 A (住友特殊金属株式会社) 2002. 07. 05, 全文 (ファミリーなし)	3, 12